

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Danièle MARX

PREMIÈRE THÈSE :

Étude des constantes des équilibres isotopiques du deutérium entre l'eau
et les hydrures des métalloïdes de la deuxième famille

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Novembre 1959 devant la Commission d'examen

MM. BAUER

Président

DODÈ

MAGAT

} Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Danièle MARX

PREMIÈRE THÈSE :

Étude des constantes des équilibres isotopiques du deutérium entre l'eau
et les hydrures des métalloïdes de la deuxième famille

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Novembre 1959 devant la Commission d'examen

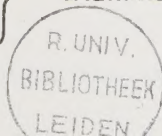
MM. BAUER

Président

DODÈ

MAGAT

} Examineurs



PROFESSEURS

DOYEN J. PERES

G. JULIA	T Analyse sup. & Algèbre sup.	CHADEFAUD	T Botanique
DE BROGLIE	T Théories physique	DESTRIAU	T Physique (M. P. C.)
PRENANT	T Anatomie et Histol. comparées	Mlle LE BRETON	T Physiol. générale
PERES	T Mécan. des Fluides et applications	SALEM	T Mathématiques Générales
BARRABE	T Géol. struct. et Géol. appliquée	LELONG	T Mathématiques Générales
J. BOURCART	T Géogr. physique et Géol. dynamique	DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées
PLANTEFOL	T Botanique	EHRESMANN	T Topologie algébrique
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	FRANCON	T Physique (S. P. C. N.)
PREVOST	T Chimie organique	GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géol. dynamique
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	GODEMENT	T Mathématiques (M. P. C.)
CHAUDRON	T Chimie appliquée	PISOT	T Calcul des Probabilités
WYART	T Minéralogie	ROCH E.	T Géologie
TEISSIER	T Zoologie	SCHATZMANN	T Astrophysique
MANGENOT	T Biol. Végétale	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	ZAMANSKY	T Mathématiques Générales
MONNIER	T Physiol. générale	LENNUIER	T Physique (M. G. P.)
PIVETEAU	T Paléontologie	RIZET	T Génétique
ROCARD	T Physique (E. N. S.)	ROUTHIER	T Géologie Appliquée
H. CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.)	Mme TONNELAT	T Phys. théor.
LAFFITTE	T Chimie générale	DIXMIER	T Mathématiques (M. P. C.)
FAVARD	T Géométrie supérieure	SOUCHAY	T Chimie générale
COULOMB	T Physique du Globe	AIGRAIN	T Electrotechnique
Mlle COUSIN	T Biol. animale (S. P. C. N.)	BRUSSET	T Chimie minérale
CHRETIEN	T Chimie minérale	M. LEVY	T Physique théorique
P. DRACH	T Zoologie	Mme CHAIX	T Chimie biologique
KASTLER	T Physique (E. N. S.)	Mme HUREL-PY	T Biol. Végétale (P. C. B.)
EPHRUSSI	T Génétique	PIAUX	T Chimie (P. C. B.)
WURMSER	T Biologie physico-chimique	BRUN	T Mécanique expérimentale des fluides
RIVIERE	T Géologie (S. P. C. N.)	LEDERER	T Chimie des substances organiques naturelles
GAUTHERET	T Biol. végétale (P. C. B.)	Mme DUBREIL	T Mathématiques
LUCAS	T Recherches physiques	Mme LE LONG	T Mathématiques (E. N. S.)
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	BELLAIR	T Géologie (S. P. C. N.)
ARNULF	T Optique appliquée	COTTE	T Physique (M. P. C.)
M. MORAND	T Enseignement de Physique	DUBOIS J. E.	T Chimie (S. P. C. N.)
SOLEILLET	T Physique	LAMOTTE	T Zoologie (E. N. S.)
FORTIER	T Mécanique exper. des fluides	MICHEL André	T Chimie (S. P. C. N.)
DANJON	T Astronomie	OLMER	T Energétique Générale
PETIT	T Biologie maritime	ROUAULT	T Physique Générale
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	GAUTHIER	T Méc. appliquée
GALLIEN	T Embryologie	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
EICHHORN	T Biologie Végétale (S. P. C. N.)	BROSSEL	T Physique atomique
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (S. P. C. N.)	BUSER	T Biologie animale (P. C. B.)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	CAMUS	T Biol. Vég. (P. C. B.)
THELLIER	T Physique du Globe	CASTAING	T Physique Générale
L'HERITIER	T Génétique	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie
GRIVET	T Radioélectricité	MOYSE	T Physiologie Végétale
PONCIN	T Mécanique Générale	PANNETIER	T Chimie (S. P. C. N.)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	POSSOMPES	T Biologie Animale (P. C. B.)
QUELET	T Chimie organique	PULLMANN	T Chimie Théorique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	TEILLAC	T Physique Nucléaire et Radioactivité
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	TONNELAT	T Biol. physico-chimique
CUVILLIER	T Géol. structurale et Géol. appliquée	VILLE	T Econométrie
JUNG	T Pétrographie	WILLEMART	T Chimie (P. C. B.)
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	DODE	T Chimie
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	FREYMANN	T Physique (S. P. C. N.)
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste	GUINOCHE	T Biol. Vég. (ORSAY)
VASSY	T Physique de l'Atmosphère	ROLLET	T Chimie (P. C. B.)
DESTOUCHES	T Théories physiques	Mlle JOSIEN	T Chimie (P. C. B.)
M. PRUVOST	T Géologie	CHEVALLEY	T Géométrie Algébrique et théorie des groupes
AMIEL	T Chimie générale (P. C. B.)	ARNOULT	T Physique (Orsay)
HOCART	T Minéralogie	CHAPELLE	T Physique (P. C. B.)
J. P. MATHIEU	T Physique (P. C. B.)	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
COUTEAUX	T Biol. Animale (P. C. B.)	DENY	T Mathématiques (Orsay)
MAY	T Biol. Animale (P. C. B.)	GERMAIN P.	T Mécan. théor. des fluides.
CHOQUET	T Calcul différentiel et Intégral	LUCAS G.	T Géologie
FELDMANN	T Biologie (P. C. B.)	ALLARD	T Chimie Physique
GUINIER	T Physique des solides	BERTHELOT	T Phys. Nucl. et Radioactivité
JOST	T Physiol. comparée	BRICARD	T Météorologie et Phys. de l'atmosphère
FORTET	T Calcul des probabilités	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-Physiol.
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et Intégral	FRIEDEL	T Physique des Solides
CHOUARD	T Physiologie Végétale	M. JULIA	T Etude des Molécules organiques complexes
MALAVARD	T Aviation	LENDER	T Biol. Animale (S. P. C. N.) Orsay
BRELOT	T Calcul différentiel	MAGAT	T Physico-chimie des Rayonn.
NORMANT	T Chimie organique	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
BENARD	T Chimie minérale	MONOT	T Chimie du métabolisme
BUVAT	T Botanique (E. N. S.)	BENOIT	T Physiologie animale
DUGUE	T Statistiques mathém.	DE POSSEL	T Analyse numérique
GELOSO	T Chimie (S. P. C. N.)	CHARLOT	T Chimie analytique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	HAÏSSINSKY	T Radiochimie
ULRICH	T Physiologie Végétale		
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée		
KIRRMANN	T Théories chimiques		

Je tiens à exprimer ici ma profonde gratitude envers

Monsieur M. MAGAT,
Maître de Recherches,

qui a bien voulu diriger mon travail avec une indulgence et une compréhension dont je le remercie.

J'adresse l'expression de ma reconnaissance

à

Monsieur J. GUERON,
Ancien Directeur du Département de Physico-Chimie du Commissariat à l'Energie Atomique,

et à

Monsieur E. ROTH,
Chef du Service des Isotopes Stables,

qui m'ont suggéré cette étude et m'ont donné toutes facilités pour l'effectuer dans leurs laboratoires.

Mes plus vifs remerciements vont également

à

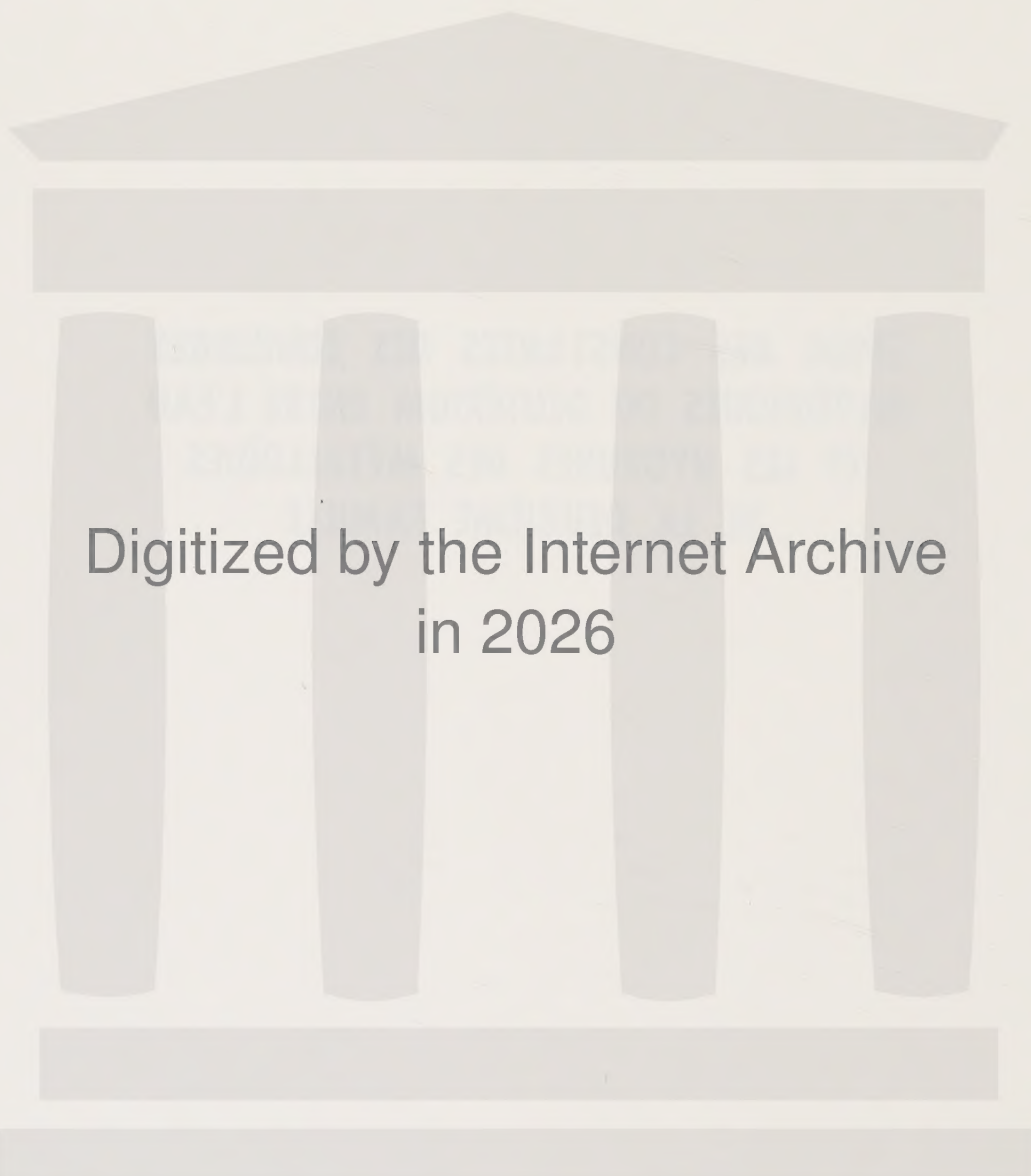
Monsieur G. DIRIAN,
Chef de la Section de Chimie des Isotopes,

et à

Monsieur P. GRANDCOLLOT
Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique,

qui m'ont encouragée sans cesse par leurs suggestions et leurs conseils.

**ÉTUDE DES CONSTANTES DES ÉQUILIBRES
ISOTOPIQUES DU DEUTÉRIUM ENTRE L'EAU
ET LES HYDRURES DES MÉTALLOÏDES
DE LA DEUXIÈME FAMILLE**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547115_0070

INTRODUCTION

La conception de l'isotopie par Soddy, dès 1912, a constitué une des acquisitions fondamentales de la science. En effet, en utilisant les isotopes, radioactifs ou non, en tant que traceurs, il a été dès lors possible d'explorer le mécanisme des réactions chimiques. On a pu suivre aisément l'évolution de l'échange d'un élément entre deux molécules, en introduisant un de ses isotopes dans une des deux molécules.

Une étape importante dans l'histoire de l'isotopie a été la découverte par Urey en 1932, de l'hydrogène de masse 2 : le deutérium. L'intérêt porté à l'isotope lourd de l'hydrogène provient surtout de ce que sa masse diffère beaucoup de celle de l'hydrogène léger (rapport des masses $\frac{D}{H} = 2$), et les propriétés physiques des deux isotopes sont notablement différentes ; les caractérisations et les dosages en sont donc aisés.

La mise au point du mode de séparation des isotopes a permis d'utiliser la méthode des atomes marqués pour l'étude des processus de transfert de l'hydrogène dans les réactions chimiques.

Mais si ces processus se déroulent qualitativement de la même façon, qu'ils mettent en œuvre l'un ou l'autre des isotopes de l'hydrogène, il n'en va pas de même lorsqu'on considère leur aspect quantitatif. Ceci explique l'intérêt qui s'attache à la connaissance des "effets isotopiques" dans les réactions chimiques. Par ailleurs, la connaissance des effets isotopiques présente intrinsèquement un avantage, ne serait-ce que dans la mesure où leur interprétation théorique permet d'accéder à la détermination, on a la vérification des constantes fondamentales relatives aux structures atomiques.

Le travail que nous exposons ici entre dans le cadre général de ces recherches. Il porte, d'une manière plus précise, sur la détermination des constantes des équilibres isotopiques eau-hydrogène séléné, eau-hydrogène sulfuré et eau-hydrogène telluré.

Nous allons, dans un premier chapitre, introduire les conceptions générales et les formules fondamentales de l'équilibre isotopique, puis exposer le principe de la détermination de la constante d'équilibre. Dans les deuxième, troisième et quatrième chapitre, nous allons parler des particularités propres à SH_2 , SeH_2 et TeH_2 , respectivement.

CHAPITRE I

I - LES ECHANGES ISOTOPIQUES - QUELQUES DEFINITIONS -

La répartition du deutérium, quand les réactions d'échange isotopique atteignent l'équilibre, est caractérisée par les constantes d'équilibre (K) et de plus par un facteur de séparation (α).

On appelle "facteur de séparation" le quotient du rapport des concentrations des isotopes à l'équilibre, dans un des composants de la réaction, par le rapport correspondant dans l'autre composant.

La "constante d'équilibre isotopique" n'est autre que la constante de la loi d'action de masse appliquée aux espèces isotopiques entrant en réaction.

Si nous écrivons la réaction d'échange isotopique suivante :



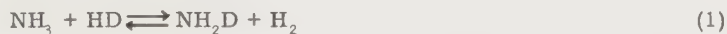
Nous aurons :

$$K = \frac{[AX_i - 1 X_j^*] [BX_{i''} X_{j''}^* - 1]}{[AX_i, X_j^* - 1] [BX_{i''} - 1 X_{j''}^*]}$$

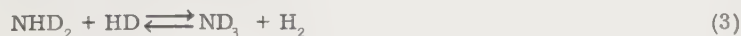
$$\alpha = \frac{\left(\frac{X^*}{X}\right)_A}{\left(\frac{X^*}{X}\right)_B}$$

Les effets isotopiques sont les différences quantitatives que présentent entre elles, quant à leur comportement physico-chimique, les molécules contenant respectivement différents isotopes d'un même élément. Ces effets proviennent de différences quantitatives des propriétés nucléaires de ces isotopes et en particulier de leur masse. Les effets isotopiques entraînent des différences souvent très importantes entre les valeurs effectives des constantes d'équilibre des réactions d'échange, et les valeurs qui correspondent à une répartition purement statistique des isotopes considérés. C'est ainsi qu'à la température ambiante, le facteur de séparation du deutérium entre l'eau et l'hydrogène moléculaire est de l'ordre de 3 (l'eau étant plus riche en deutérium que l'hydrogène). Ce fractionnement est d'un grand intérêt pratique, car il peut constituer un mode de séparation des isotopes.

Pour les réactions dans lesquelles les atomes d'hydrogène et de deutérium s'échangent et dans le cas d'une réaction unique, entre des espèces légères et monodeutérées nous pouvons écrire, à titre d'exemple :



Cependant ce cas précis ne peut se produire, en toute circonstance, que si les deux espèces chimiques en présence ne possèdent chacune qu'un atome d'hydrogène échangeable. D'une manière plus générale, il n'en est pas ainsi et d'autres réactions, entre des molécules poly-deutérées, peuvent entrer en jeu. Pour reprendre l'exemple ci-dessus, nous pouvons avoir en plus de la réaction (1), toute une série de réactions équilibrées telles que :



et de même des réactions équilibrées entre des formes diversement deutérées d'un même composé chimique. Par exemple :



ou



Dans ce cas général, le facteur de séparation α est une fonction complexe de l'ensemble des constantes d'équilibre de ces réactions, ainsi que de la teneur globale en deutérium du système. Il s'ensuit qu'en toute rigueur le facteur de séparation α n'est pas une constante pour une température donnée. Seule la constante d'équilibre K a un sens physique simple pour l'une des relations considérées.

Toutefois, lorsqu'il s'agit de composés de faible teneur en deutérium, l'existence des réactions équilibrées du type (4) et (5) conduit à la disparition quasi totale des molécules polydeutérées. Seule peut donc avoir lieu, pratiquement, la réaction (1) entre les espèces légères et monodeutérées.

Précisons dès à présent que toute l'étude qui suit est relative à ce cas particulier, c'est-à-dire qu'elle concerne la réaction entre les espèces légères et monodeutérées qui existent pratiquement seules, tant que la concentration globale en deutérium reste faible.

II - DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE -



R est un atome de soufre, de sélénium ou de tellure dans cette réaction.

II-1 - Principe de la méthode.

Nous étudions l'équilibre liquide-gaz. En effet, en milieu hétérogène la réaction procède par un mécanisme ionique et est de ce fait, instantanée. Si nous avons étudié l'équilibre RH_2 gaz, H_2O gaz, il eût fallu faire intervenir un catalyseur, ce qui n'était pas le but de notre étude.

Nous voulons donc déterminer :

$$k = \frac{[\text{OHD}]_{\text{liq}}}{[\text{OH}_2]_{\text{liq}}} \cdot \frac{[\text{RH}_2]_{\text{gaz}}}{[\text{RHD}]_{\text{gaz}}}$$

et pour ceci nous allons utiliser une méthode semi-empirique. En effet, la thermodynamique statistique ne permettant pas d'évaluer tous les termes du calcul théorique de la constante, nous aurons partiellement recours à l'expérience. Cette méthode présente, par rapport à une détermination purement expérimentale, deux avantages principaux. Elle est plus précise et permet de contrôler les résultats expérimentaux. De plus elle permet d'étudier la constante d'équilibre dans une très grande gamme de température en déterminant expérimentalement cette constante à une seule température.

II-2 - Détermination théorique de la constante.

Le calcul des fonctions thermodynamiques à partir des données spectroscopiques n'est possible que dans le cas des gaz parfaits. Il ne nous est donc possible que de calculer :

$$K = \frac{[\text{OHD}]_{\text{vap}}}{[\text{OH}_2]_{\text{vap}}} \cdot \frac{[\text{RH}_2]_{\text{gaz}}}{[\text{RHD}]_{\text{gaz}}}$$

cependant nous connaissons :

$$h = \frac{[\text{OH}_2]_{\text{vap}}}{[\text{OH}_2]_{\text{liq}}} \cdot \frac{[\text{OHD}]_{\text{liq}}}{[\text{OHD}]_{\text{vap}}}$$

et nous avons de cette manière la relation :

$$k = hK$$

grâce à laquelle nous passerons aisément de K à k .

II-2-1 - Valeur de h.

En supposant que les mélanges isotopiques sont idéaux, tant à l'état liquide qu'à l'état vapeur, et si l'on considère les compositions limites OH_2 pure et OHD pure, on peut voir que h est égal au rapport des tensions de vapeur de OH_2 et OHD . La détermination expérimentale de ce rapport est très difficile à réaliser car on ne peut pas disposer de OHD pure en raison de l'équilibre isotopique à l'état liquide :



dont l'établissement est rapide.

On utilise alors dans ce cas le facteur de séparation liquide-vapeur pour de l'eau faiblement enrichie en deutérium.

La constante h peut également se calculer en faisant la moyenne géométrique des tensions de vapeur de H_2O pure et D_2O pure.

De nombreuses études ont été faites par ailleurs sur la détermination de h. Nous ne citons ici que les plus récentes [1][2][3][4][5][6].

Les valeurs de h données dans le tableau ci-après sont celles tirées de la référence [5]. Ces valeurs ont été choisies comme cadrant le mieux avec nos déterminations.

Une détermination plus approfondie du facteur de séparation eau liquide-eau vapeur est actuellement en cours au laboratoire.

II-2-2 - Etablissement des formules.

Nous considérons l'équilibre :



dans lequel nous désignons l'eau par x et l'hydrure par y.

De plus, nous affecterons aux molécules légères l'indice 1 (OH_2 et RH_2) et aux molécules lourdes, l'indice 2 (OHD et RHD).

Soient μ les potentiels chimiques des réactifs.

A l'équilibre nous avons :

$$\mu_{1x} + \mu_{2y} - \mu_{2x} - \mu_{1y} = 0$$

$$\mu_{1x} - \mu_{2x} - (\mu_{1y} - \mu_{2y}) = 0$$

d'où :

$$\mu_{1x} - \mu_{2x} = \mu_{1y} - \mu_{2y}$$

Divisons par RT et posons :

$$\frac{\mu_{1x} - \mu_{2x}}{RT} = P_{n_{12x}} \quad (\text{R étant la constante des gaz parfaits})$$

dans lequel nous appelons $P_{n_{12x}}$ le potentiel isotopique de l'eau.

Si l'on considère OH_2 - OHD comme un mélange idéal, on peut écrire :

$$\mu_{1x} = G_{o_{1x}} + RT \ln x_1$$

(G_o = enthalpe libre normale)

$$\mu_{2x} = G_{o_{2x}} + RT \ln x_2$$

Tableau 1

Valeurs de h en fonction de la température.

$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$\lg h$	h
0	273,15	0,04323	1,105
5	278,15	0,04050	1,098
10	283,15	0,03794	1,091
15	288,15	0,03554	1,085
20	293,15	0,03329	1,080
25	298,15	0,03118	1,074
30	303,15	0,02920	1,069
35	308,15	0,02734	1,065
40	313,15	0,02560	1,061
45	318,15	0,02396	1,057
50	323,15	0,02241	1,053
55	328,15	0,02096	1,049
60	333,15	0,01959	1,046
65	338,15	0,01830	1,043
70	343,15	0,01708	1,040
75	348,15	0,01594	1,037
80	353,15	0,01485	1,035
85	358,15	0,01383	1,032
90	363,15	0,01287	1,030
95	368,15	0,01196	1,028
100	373,15	0,01110	1,026
105	378,15	0,01029	1,024
110	383,15	0,00952	1,022
115	388,15	0,00879	1,020
120	393,15	0,00811	1,019
125	398,15	0,00746	1,017
130	403,15	0,00684	1,016
135	408,15	0,00626	1,015
140	413,15	0,00571	1,013
145	418,15	0,00519	1,012
150	423,15	0,00470	1,011

d'où :

$$Pn_{12x} = \frac{Go_{1x} - Go_{2x}}{RT} + \ln \frac{x_1}{x_2}$$

En posant :

$$\frac{Go_{1x} - Go_{2x}}{RT} = Pno_{12x}$$

on a :

$$Pn_{12x} = Pno_{12x} + \ln \frac{x_1}{x_2}$$

Pno_{12x} est le potentiel isotopique normal de l'eau qui ne dépend que de la température et pas de la composition du système. De la même manière, pour RH_2 nous pouvons écrire :

$$Pn_{12y} = Pno_{12y} + \ln \frac{y_1}{y_2}$$

Nous avons vu plus haut que les potentiels chimiques s'égalisent, d'où :

$$Pno_{12x} - Pno_{12y} = \ln \frac{y_1}{y_2} - \ln \frac{x_1}{x_2}$$

Or, nous avons :

$$K = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{y_1}{y_2}$$

$$\ln K = \ln \frac{y_1}{y_2} - \ln \frac{x_1}{x_2}$$

donc :

$$\ln K = Pno_{12x} - Pno_{12y}$$

A partir des données spectroscopiques et pour des gaz considérés parfaits, nous pouvons déterminer les potentiels isotopiques normaux. La thermodynamique statistique donne :

$$Go = - RT \ln Z$$

Z , étant la fonction de partition définie par la relation :

$$Z = \sum g \cdot e^{-\frac{W}{kT}}$$

dans laquelle g est le poids statistique (qui mesure la dégénérescence), W la somme des énergies de translation, rotation, vibration et électronique d'une molécule dans chaque état et k la constante de Boltzmann.

Une approximation valable, très généralement admise, consiste à supposer que les diverses formes d'énergie sont indépendantes les unes des autres.

Nous écrivons donc :

$$Z = Z_T \cdot Z_V \cdot Z_R \cdot Z_E$$

Nous avons écrit plus haut :

$$Go_{1x} = - RT \ln Z_1$$

$$Go_{2x} = - RT \ln Z_2$$

$$Pno_{12x} = \frac{Go_{1x} - Go_{2x}}{RT} = \ln \frac{Z_2}{Z_1}$$

Nous avons donc immédiatement :

$$Pno_{12x} = \ln \frac{Z_{\tau_2}}{Z_{\tau_1}} + \ln \frac{Z_{R_2}}{Z_{R_1}} + \ln \frac{Z_{v_2}}{Z_{v_1}} + \ln \frac{Z_{\epsilon_2}}{Z_{\epsilon_1}}$$

et de la même manière pour RH_2 :

$$Pno_{12y} = \ln \frac{Z_{\tau_2}}{Z_{\tau_1}} + \ln \frac{Z_{R_2}}{Z_{R_1}} + \ln \frac{Z_{v_2}}{Z_{v_1}} + \frac{Z_{\epsilon_2}}{Z_{\epsilon_1}}$$

Nous avons vu précédemment que de ces deux relations il est possible de tirer K.

Déterminons maintenant chacune des sommes d'état Z [8] [7]. Nous ne donnons ici que le résultat des valeurs de chacun de ces Z.

Le terme de translation est donné par la théorie cinétique des gaz. Il s'écrit :

$$\frac{W_T}{N} = T^{\frac{5}{2}} \cdot M^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{k}{P_o h^3} \cdot \left(\sqrt{\frac{2 \pi k}{N}} \right)^3$$

où :

P_o = pression normale

N = nombre d'Avogadro

h = constante de Planck

k = constante de Boltzmann

M = masse de la molécule

donc :

$$\lg \frac{W_{\tau_2}}{Z_{\tau_1}} = \frac{3}{2} \lg \frac{M_2}{M_1}$$

M_1 et M_2 étant les masses des molécules 1 et 2.

Le terme de rotation :

$$Z_R = \left(\frac{kT}{hc} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{s \sqrt{ABC}} \quad (c = \text{vitesse de la lumière})$$

dans lequel s est le nombre de symétrie et A , B et C les constantes de rotation, inversement proportionnelles aux moments d'inertie I_A , I_B , I_C .

$$A = \frac{27,9989}{I_A} \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \quad (\text{de même pour } B \text{ et } C)$$

Si l'on écrit :

$$\ln \frac{Z_{R_2}}{Z_{R_1}},$$

il reste seulement

$$1 \cdot \frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2}$$

tous les autres termes étant identiques pour les deux molécules 1 et 2.

Nous avons donc :

$$\ln \frac{Z_{R_2}}{Z_{R_1}} = \frac{1}{2} \ln \frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2}$$

Le terme de vibration peut s'exprimer par la forme :

$$\ln Z = \sum \left[- \ln (1 - e^{-\frac{hc}{kT} f}) \right]$$

où f = fréquences fondamentales de la molécule

$$v_i = - \ln(1 - e^{-\frac{hc}{k} \cdot \frac{f_i}{T}})$$

pour chacune des trois fréquences fondamentales de la molécule considérée.

Le terme électronique est le seul à ne pas pouvoir être déterminé avec précision. On sait cependant que pour les températures que nous considérons, on ne peut avoir que l'état fondamental (car les différences entre niveaux sont très grandes).

$$Z_e = g \cdot e^{-\frac{W_e}{kT}}$$

dans lequel :

g mesure la dégénérescence,

k = constante de Boltzmann

et W_e est l'énergie électronique.

Nous avons :

$$\frac{Z_{e_2}}{Z_{e_1}} = \frac{g_2 \cdot e^{-\frac{W_{e_2}}{kT}}}{g_1 \cdot e^{-\frac{W_{e_1}}{kT}}}$$

Or, les molécules ont des structures électroniques très voisines.

$$g_2 = g_1$$

Nous avons donc pour le terme électronique :

$$\ln \frac{Z_{e_2}}{Z_{e_1}} = \frac{W_{e_1} - W_{e_2}}{kT}$$

II-2-3 - Marche du calcul.

Nous avons maintenant explicité les différentes sommes d'états (de translation, rotation, vibration et électronique) constituant le potentiel isotopique normal. Si nous groupons les différentes expressions de Z_R , Z_T , Z_v et Z_e déterminées précédemment, nous avons la formule globale :

$$P_{\text{no}_{12x}} = \frac{3}{2} \lg \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \lg \frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2} + (R_2 - R_1) + (\Sigma_{v_2} - \Sigma_{v_1}) + (W_1 - W_2) \frac{1}{T}$$

Ici W est la somme de l'énergie électronique W_e et du terme en $\frac{1}{T}$ de vibration, que nous expliciterons plus loin. Nous voyons que cette formule globale peut se décomposer en trois termes :

- terme constant

$$\pi = \frac{3}{2} \lg \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \lg \frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2}$$

indépendant de la température.

- terme correctif de vibration

$$\gamma = \Sigma_{v_2} - \Sigma_{v_1}$$

dépendant de la température mais ne pouvant pas prendre la forme en $\frac{1}{T}$.

- terme que nous appelons principal en $\frac{1}{T}$, λ

Ce terme groupe :

- a) les termes d'énergie de zéro
- b) une partie du terme de rotation.

En effet, dans la formule globale, $R_2 - R_1$ est petit et en $\frac{1}{T}$, nous avons $R = 0,208 \frac{C}{T}$ dans laquelle C est la plus faible des constantes de rotation. Il est donc commode, lors des calculs, d'intégrer ce terme au terme principal.

Malheureusement ce terme principal ne peut pas être déterminé d'une façon précise à partir des données spectroscopiques disponibles.

Dans ($W_1 - W_2$) :

$$W = (-d + \sum f - \frac{1}{2} \sum X + e) \frac{hc}{k \ln_{10}} \cdot \frac{1}{T}$$

où d = énergie de formation de la molécule à partir des noyaux et électrons libres.

f = fréquences fondamentales vibrationnelles

X = coefficients d'anharmonicité

e = correctif électronique.

Or, nous ne connaissons ni X ni e, ce qui est indispensable dans un calcul précis.

Nous déterminerons donc le terme principal à l'aide des résultats expérimentaux, en écrivant :

$$\text{terme principal} = \lg K_{\text{exp}} - (\text{terme constant} + \text{terme correctif})$$

Tableau 2

Constantes physiques	SH ₂	SeH ₂	TeH ₂
Poids moléculaire	34,08	80,98	129,6
Poids d'ébullition en degrés centigrades	-61,8	-42	-2
Points de solidification en degrés centigrades	-82,9	-66	-51
Température critique en degrés centigrades	100,4	138	
Pression critique en atmosphères	88,9	88	
Chaleur de formation en kilocalories	+9,8	-15,8	-33,9
Densité en grammes par litre de gaz TPN	1,539	3,614	5,81
Solubilité dans l'eau à 4°C en volume de gaz par volume de liquide	4,37	3,77	

Ce calcul nous fournira cependant une vérification des constantes déterminées expérimentalement et théoriquement. En effet, le terme principal multiplié par la température absolue devra être constant.

Nous poserons ainsi :

terme principal . T_k = terme fondamental

Grâce à ce terme fondamental que nous aurons déterminé, nous pourrions calculer les constantes k en écrivant :

$$\lg k = \lg h + \text{terme constant} + \text{terme correctif} + \frac{\text{terme fondamental}}{T}$$

II-3 - Détermination expérimentale de la constante d'équilibre.

Avant d'étudier les constantes d'équilibre isotopiques eau-hydrogène sulfuré, eau-hydrogène sélénié, eau-hydrogène telluré, il nous paraît utile de donner ici quelques-unes des propriétés physiques principales de ces trois hydrures.

II-3-1 - Principe de la méthode.

La réaction que nous voulons étudier procède par simple contact des réactifs avec une grande rapidité. La constante de cet équilibre est déterminée de la manière suivante.

L'eau préalablement analysée isotopiquement est équilibrée avec RH_2 , aux différentes températures auxquelles on désire déterminer la constante. Après prélèvement de la phase vapeur et élimination, par un desséchant de la vapeur d'eau, l'hydrure est réduit à l'état d'hydrogène et analysé isotopiquement.

La quantité d'eau étant beaucoup plus importante que celle de l'hydrure, le titre de l'eau ne varie pas au cours de l'équilibrage, et la constante d'équilibre est égale au rapport des teneurs en deutérium de l'eau et du gaz hydrogéné.

II-3-2 - Réactifs utilisés.

- Eau deutérée

Le titre en deutérium de l'eau utilisée est de l'ordre de 300 ppm. Le choix d'une teneur de cet ordre de grandeur résulte d'un compromis : des teneurs faibles augmentant l'erreur relative sur les analyses isotopiques, des teneurs élevées augmentant les erreurs dues aux contaminations par l'humidité atmosphérique.

- Les préparations de l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène sélénié et de l'hydrogène telluré, seront données en détail dans les chapitres suivants, lors des études particulières de ces gaz.

- Perchlorate de magnésium

Le choix du desséchant nécessite un soin particulier. En effet, il ne faut pas qu'il réagisse avec les gaz hydrogénés, tant chimiquement qu'isotopiquement (s'il comporte des atomes d'hydrogène). Nous avons le choix entre l'anhydride phosphorique et l'anhydride ou perchlorate de magnésium anhydre. Après plusieurs essais, nous avons opté pour l'anhydride. Bien que la fixation de H_2O par $(ClO_4)_2Mg$ soit exothermique, l'élévation de température, due à ce phénomène, est moins grande que si l'on avait utilisé P_2O_5 , ceci pour deux raisons : d'une part l'anhydride phosphorique, étant plus divisé, réagit plus vite, et la réaction est plus localisée, d'autre part la chaleur d'hydratation par molécule d'eau est plus faible pour $(ClO_4)_2Mg$ (17 200 calories) que pour P_2O_5 (24 000 calories).

Enfin, la manipulation de l'anhydride est plus aisée en boîte à gants que celle de l'anhydride phosphorique.

Le perchlorate de magnésium généralement disponible dans le commerce est l'hexahydrate. Il convient de le dessécher d'abord à $138^\circ C$ - $140^\circ C$ au maximum car, à $145^\circ C$, le trihydrate, composé intermédiaire, fond dans son eau de cristallisation. On peut faire cette opération au bain de sable. ou mieux

à l'étuve à vide. Le trihydrate est ensuite déshydraté totalement à 250°C sous vide [9]. L'anhydronne ainsi obtenu est stocké sous vide, ou en atmosphère parfaitement sèche, et manipulé uniquement en boîte à gants.

II-3-3 - Appareillage utilisé.

L'appareil utilisé est essentiellement composé d'une enceinte réactionnelle et d'un dessiccateur (figure 1).

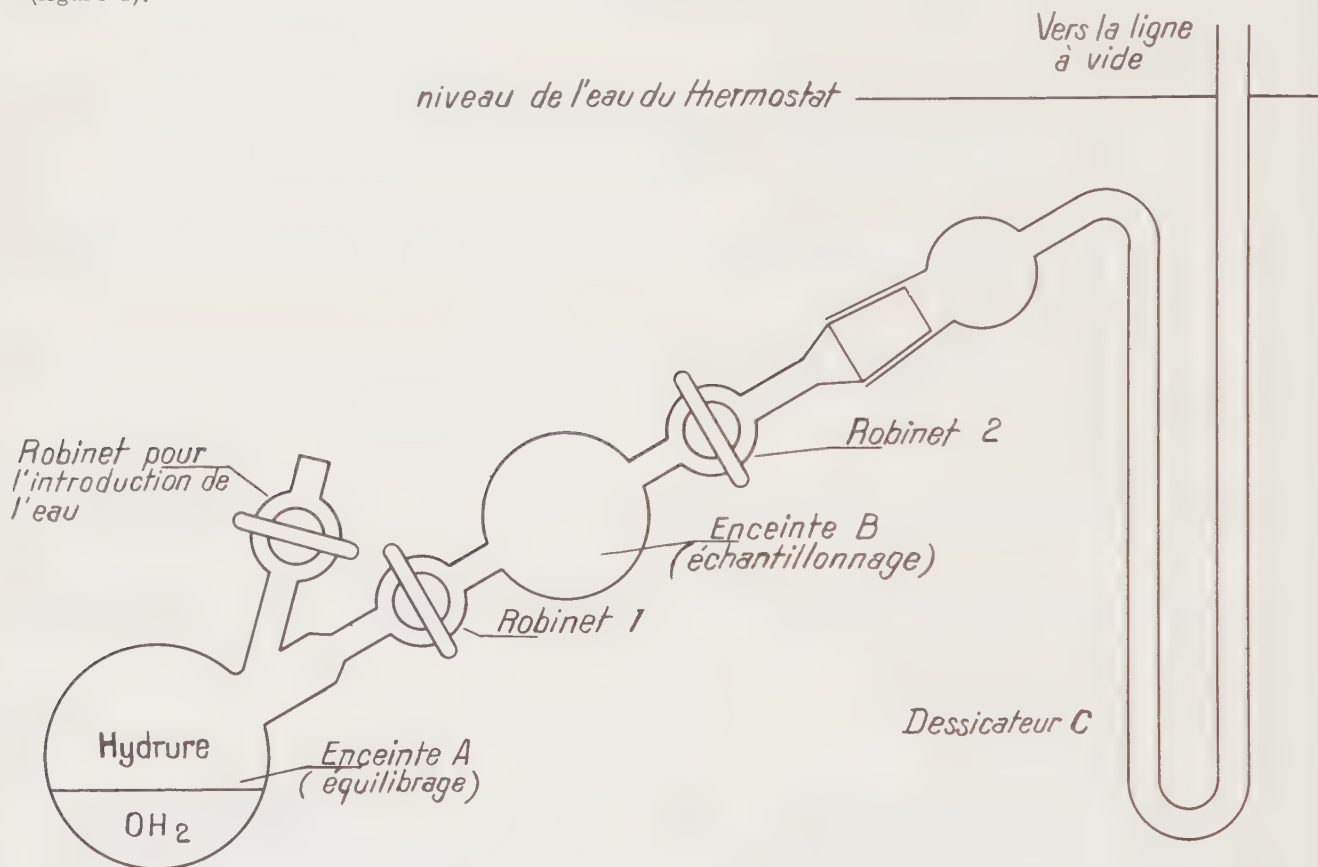


FIGURE 1 - Equilibrage de l'eau avec l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène sélénié et l'hydrogène telluré.

L'enceinte, constituée de deux ballons, A et B, est munie de robinets à ressorts. La boule B de 25 cm³ sert à échantillonner la phase vapeur et la boule A de 100 cm³ contient le mélange à équilibrer. L'introduction de l'eau se fait par le robinet R₃. L'enceinte réactionnelle est reliée au dessiccateur C par l'intermédiaire de deux rodages coniques. Le dessiccateur est un tube en U, afin d'assurer une longueur de passage maximum du gaz dans le desséchant. Les parois en sont minces et le diamètre faible, afin d'évacuer le mieux possible la chaleur d'hydratation du desséchant (voir ci-dessus).

L'ensemble de l'appareil est immergé dans un thermostat et relié à la ligne à vide. La régulation de la température se fait par un thermomètre à contact réglable et sa vérification est effectuée grâce à un thermomètre étalon ; la température est ainsi connue à $\pm \frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ près. Il est indispensable de munir l'enceinte réactionnelle de robinets à ressorts ; les clés de ces robinets devant être tournées avec des pinces, dans le thermostat, il faut que le boisseau reste bien en place et qu'il n'y ait aucune possibilité de fuite.

La gamme étendue de température où nous avons opéré (de -50°C à +80°C) nous a obligés à apporter un soin tout particulier à la lubrification des robinets qui doivent, en toutes circonstances, rester très maniables dans le thermostat.

Seules, les graisses suivantes nous donnent satisfaction :

- de -50°C à $+20^{\circ}\text{C}$ graisse Silicone Saint-Gobain
(licence Dow Corning Co)
- de $+20^{\circ}\text{C}$ à $+40^{\circ}\text{C}$ graisse Apiezon "M"
(Metropolitan Vickers)
- de $+40^{\circ}\text{C}$ à $+100^{\circ}\text{C}$ graisse Silicone "Ascolube S"
(Smith and Co NY)

II-3-4 - Mode opératoire.

- Equilibrage

Nous introduisons dans A, 20 cm^3 d'eau deutérée par le robinet R_3 , à l'aide d'une seringue à injection. Cette eau étant soigneusement dégazée, nous remplissons A alors à la température de l'azote liquide, d'une quantité de gaz telle que la pression relative n'excède pas une atmosphère à la température à laquelle doit être réalisé l'équilibrage. Il est intéressant d'avoir une pression absolue assez grande afin de réduire la proportion d'eau dans la phase vapeur. Il ne nous a cependant pas paru prudent de faire subir au récipient de pyrex une pression absolue supérieure à deux atmosphères. Quand l'enceinte réactionnelle contient les deux corps à équilibrer, nous la fixons sur la ligne à vide par l'intermédiaire du dessiccateur. Celui-ci, ainsi que l'enceinte, sont plongés dans le thermostat. Après plusieurs essais préliminaires, nous avons constaté que l'équilibre était presque instantané sans qu'il soit nécessaire d'agiter. Nous laissons cependant l'ensemble de l'appareil 45 minutes dans le thermostat avant la première prise de gaz. Ce laps de temps est nécessaire afin que l'équilibre de température soit certainement atteint.

- Séparation des phases et prélèvement du gaz RH

Le compartiment B étant vide et R_2 étant fermé, nous laissons passer une fraction de la phase vapeur dans B en refermant ensuite R_1 rapidement. Il a été vérifié que la composition de la phase vapeur n'était pas modifiée de façon mesurable par cette détente (et ceci même pour des ballons A et B dont le rapport des volumes serait très grand $\frac{V_A}{V_B} = 5$). Cependant, nous aurions pu craindre que la détente provoque une baisse de température dans B et crée, par conséquent, un nouvel équilibre isotopique $\text{RH}_2 - \text{OHD}$. Nous avons donc laissé l'échantillon reprendre, pendant plusieurs minutes, la température du thermostat. Nous avons constaté que les résultats sont identiques, qu'on laisse ou non la fraction de phase vapeur dans B.

Pour séparer RH_2 et OH_2 de la phase vapeur, il suffit d'ouvrir R_2 et de faire passer le gaz sur le desséchant en piégeant RH_2 sur la ligne à vide, à la température de l'azote liquide. Dès la sortie du dessiccateur, il n'est plus nécessaire d'opérer dans le thermostat : le gaz n'étant plus en présence d'eau, sa composition isotopique ne peut plus se modifier quelle que soit la température.

Grâce à ce mode opératoire, nous sommes parvenus à prélever 5 à 6 échantillons de gaz pour un même équilibre dans A ; chaque prélèvement étant effectué à 15 minutes d'intervalle. Lors de chaque prise de gaz, la pression d'eau reste constante. S'il y avait une erreur causée par la chaleur d'hydratation du desséchant, elle devrait augmenter au cours de l'échantillonnage et influencer systématiquement sur la constante. Or, nous ne constatons rien de semblable, ce qui montre bien que l'erreur due à l'exothermie de la réaction eau + desséchant n'est pas décelable.

Nous avons vérifié d'une autre manière que cette manipulation n'introduisait pas d'erreur mesurable. Nous avons fait l'analyse globale de la phase vapeur (eau + RH_2) et nous avons trouvé des résultats reproductibles et en bon accord avec ceux obtenus par l'analyse du RH_2 sec. Nous n'avons cependant pas conservé cette méthode, très délicate ; en effet, elle nécessite la connaissance précise de la teneur isotopique de la vapeur d'eau, ainsi que le rapport des pressions partielles des deux gaz, au moment de l'équilibrage.

- Réduction du gaz à l'état d'hydrogène et analyse isotopique (figure 2)

Le gaz réduit à l'état d'hydrogène est analysé isotopiquement au moyen d'un spectromètre de masse spécialement conçu pour les échantillons faiblement deutérés [10]. La réduction à l'état d'hydrogène est effectuée à l'entrée du spectromètre de masse sous très basse pression (environ 10^{-3} mm Hg) sur un

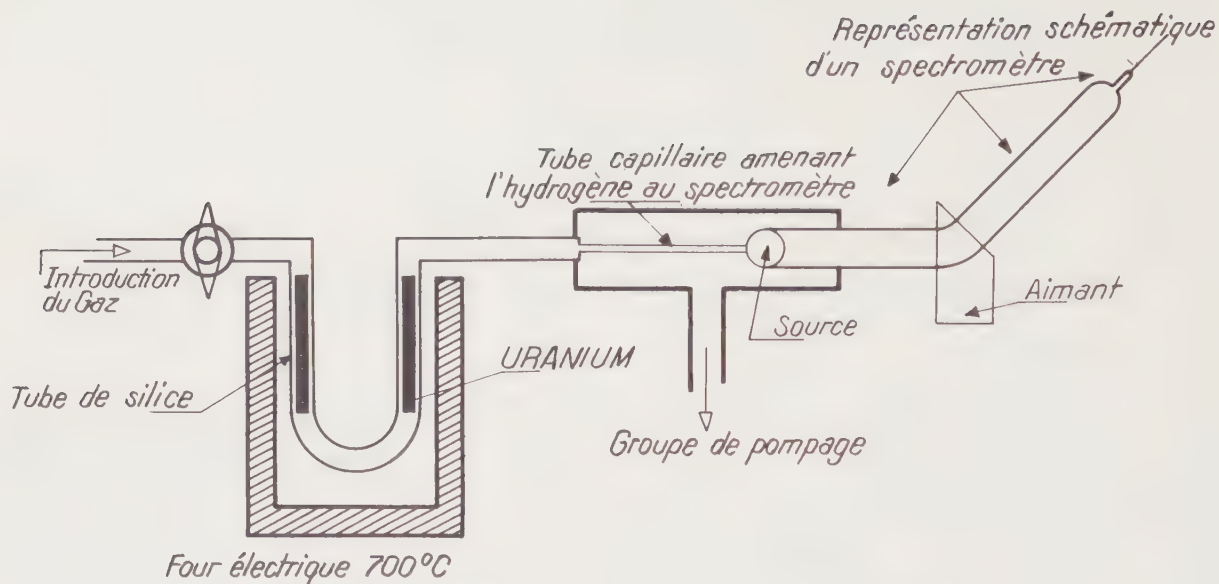


FIGURE 2 - Réduction et analyse isotopique de l'hydruure.

mince ruban d'uranium, d'épaisseur 0,15 mm chauffé à 600°C. Le soufre, le sélénium et le tellure sont fixés à l'état de sulfure, séléniure et tellure d'uranium. L'hydrogène libéré par la réduction est envoyé dans la source du spectromètre par l'intermédiaire d'un tube capillaire. Le volume de l'uranium étant très faible par rapport à sa surface et la pression étant très basse, les erreurs dues à la dissolution de l'hydrogène dans l'uranium sont pratiquement évitées.

Dans le domaine des faibles teneurs en deutérium, il a été vérifié expérimentalement que la lecture obtenue au spectromètre de masse est une fonction linéaire de la teneur en deutérium du gaz analysé.

Théoriquement, la teneur en deutérium est égale au rapport des pics correspondant aux masses 3(HD) et 2(H₂). En fait, la formation d'ions H₃⁺ nécessite une correction systématique, et le rapport masse 3/masse 2 varie avec la pression. Pour cette raison la teneur en deutérium mesurée est la valeur de ce rapport interpolée pour une pression intermédiaire choisie conventionnellement. De plus, la lecture correspondant à une teneur en D₂ = 0, obtenue par extrapolation de la droite d'étalonnage devrait être nulle. Or, elle est égale à une quantité constante "a". Nous devons donc appliquer la correction "a" aux lectures. Si A est la lecture effectuée pour OHD et B la lecture pour RH₂ les teneurs isotopiques seront une réalité (A - a) et (B - a).

II-3-5 - Evaluation des erreurs expérimentales.

- Erreur sur la température

Les thermomètres étalonnés permettent d'avoir une erreur systématique inférieure à $\pm 0,05^\circ\text{C}$ et une fidélité de $0,1^\circ\text{C}$ ce qui correspond à une erreur systématique de $\pm 0,0005$ sur k. Ceci est tout à fait négligeable en regard des autres erreurs introduites.

- Erreur sur le prélèvement de la phase vapeur

Si l'on considère que le dessèchement n'est pas parfait et qu'il laisse passer un peu de vapeur d'eau, il se pourrait que l'on fasse une erreur sur k. En effet, à l'équilibre, l'eau étant deux fois plus deutérée environ que RH₂, l'erreur relative sur le titre de RH₂ est, approximativement, le rapport des tensions de vapeur résiduelle de OHD et RH₂.

Pour l'anhydrone, la tension de vapeur résiduelle de OH_2 est de 0,002 mm HG (à la température ordinaire). Si la pression de gaz est de 20 mm pendant l'échantillonnage (ce qui est le cas le plus défavorable), l'erreur relative sur le titre de RH_2 sera 0,0001, soit sur k une erreur de 0,002 par défaut (ce qui est négligeable).

- Erreur due au spectromètre de masse

L'erreur aléatoire due au spectromètre de masse est de 0,2 ppm et peut être négligée. Mais le terme correctif "a", que l'on doit apporter aux lectures, est entaché d'une erreur de ± 2 ppm.

On peut ainsi calculer que l'erreur systématique sur k expérimental peut atteindre $\pm 0,02$ dans la gamme de température où nous opérons.

II-3-6 - Calcul de la constante.



$$k = \frac{\text{RHD}}{\text{RH}_2} \cdot \frac{\text{OH}_2}{\text{OHD}}$$

Si c = concentration en D du RH_2 à l'équilibre

C = concentration en D de OHD à l'équilibre

on a :

$$c = \frac{\text{RHD}}{2(\text{RH}_2) + (\text{RHD})}$$

d'où :

$$\frac{\text{RHD}}{\text{RH}_2} = \frac{2c}{1 - c}$$

De la même manière, nous pouvons écrire :

$$\frac{\text{OHD}}{\text{OH}_2} = \frac{2C}{1 - C}$$

$$k = \frac{C}{c} \cdot \frac{1 - c}{1 - C}$$

c et C étant très petits devant 1, on peut écrire en première approximation :

$$k = \frac{C}{c}$$

En effet, dans le cas présent C est de l'ordre de $250 \cdot 10^{-6}$ et c de l'ordre de $110 \cdot 10^{-6}$; l'erreur relative sur k est donc de l'ordre de $140 \cdot 10^{-6}$ et tout à fait négligeable.

Etant donné le grand nombre d'atomes de deutérium dans l'eau en regard du RH_2 , on peut considérer que le titre de l'eau à l'équilibre a très peu varié par rapport au titre initial. En précisant les choses, on peut voir que ce titre s'abaisse par cession de D au RH_2 et, connaissant les titres et les volumes des corps en présence, on peut aisément calculer la correction à apporter à k pour tenir compte de cette circonstance. Cette correction est de l'ordre de 0,001 pour les températures auxquelles nous travaillons. Cette erreur étant très faible, nous écrivons :

$$k = \frac{C_0}{c}$$

où C_0 est le titre initial de l'eau,

c est le titre de l'hydrure à l'équilibre.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE ISOTOPIQUE



I - DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE -

Nous avons exposé, dans le chapitre précédent, le mode d'obtention de l'eau deutérée et du desséchant utilisés lors de cette étude.

I-1 - Préparation de l'hydrogène sulfuré.

I-1-1 - Préparation par voie humide.

Nous obtenons l'hydrogène sulfuré par action de l'acide chlorhydrique sur du sulfure de fer (figure 3).

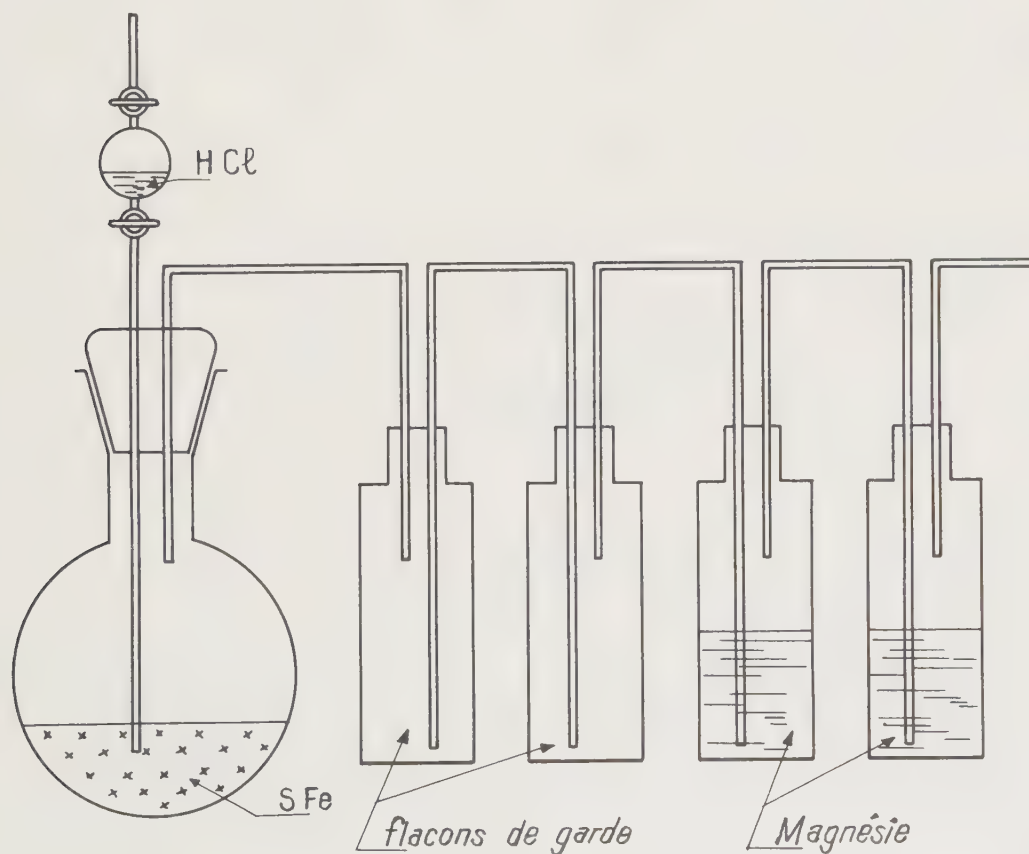


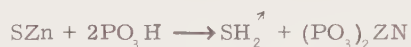
FIGURE 3 - Préparation de l'hydrogène sulfuré par voie humide.



L'attaque du sulfure se fait à la pression et à la température ordinaires. Le sulfure de fer, placé dans un ballon, est additionné d'acide chlorhydrique tombant goutte à goutte par l'intermédiaire d'une ampoule à brome. Afin d'éliminer les gaz acides entraînés (CO_2 , ClH), l'hydrogène sulfuré est recueilli dans une suspension aqueuse de magnésie fraîchement précipitée [11] ; puis le sulfhydrate de magnésium ainsi formé est décomposé par chauffage à 80°C , dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. L'hydrogène sulfuré desséché sur une garde à P_2O_5 , est recueilli à la température de l'azote liquide. Les gaz incondensables (azote, hydrogène) sont éliminés sous vide par dégazage. Nous avons obtenu par cette méthode du SH_2 pur. Cependant, ce mode opératoire présente un grand inconvénient : lors de la décomposition du sulfhydrate de magnésium, nous recueillons SH_2 à -190°C . Nous créons alors, de ce fait, une dépression dans l'appareil et ceci perturbe l'opération en favorisant la distillation de l'eau. De plus, nous condensons un peu d'oxygène dans le piège à SH_2 , ce qui peut être dangereux.

I-1-2 - Préparation par voie sèche.

Pour les dernières raisons exposées ci-dessus, nous avons mis au point un autre mode de préparation de SH_2 [12]. Elle consiste à effectuer, sous vide, l'attaque du sulfure de zinc, rigoureusement pur, par l'acide méta-phosphorique.



Les deux corps sont mis en présence à l'état solide, mélangés le plus intimement possible. La réaction se fait aux environs de 150°C et le peu d'eau formée est retenue par une garde à anhydride phosphorique. L'hydrogène sulfuré est piégé sous vide à la température de l'azote liquide ; on ne peut pas piéger d'eau ni d'oxygène, la manipulation se faisant sous vide (figure 4).

Nous avons choisi l'acide méta-phosphorique parce qu'il a une très faible tension de vapeur et contient un minimum d'eau de constitution. En effet, l'attaque se faisant sous vide, il était désirable de n'avoir qu'un minimum d'eau formée. Cet acide présente cependant un grand inconvénient. Il attaque le verre

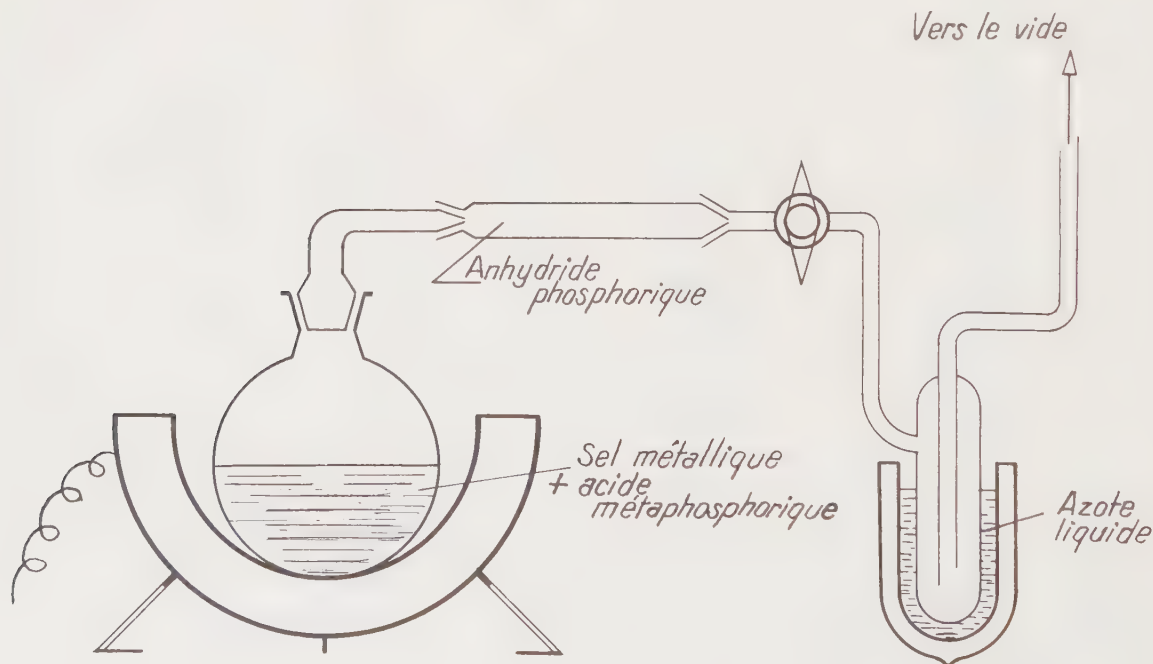


FIGURE 4 - Fabrication des hydrures par voie sèche.

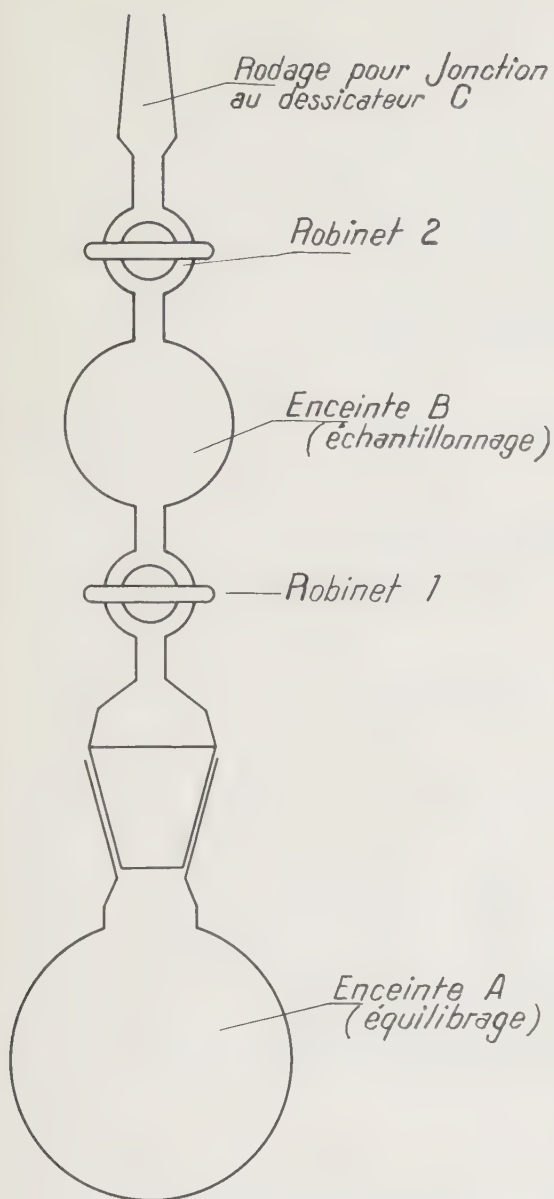


FIGURE 5 - Premier appareil pour l'équilibre du système eau-hydrogène sulfuré.

pyrex utilisé pour cette préparation, le rend très fragile et, au refroidissement, la solidification de la masse vitreuse brise le récipient. Il convient de pomper continuellement lors de l'attaque du sulfure par l'acide métaphosphorique en condensant l'hydrogène sulfuré au fur et à mesure de sa formation. Il se libère en effet une assez grande quantité d'hydrogène qui, s'il n'était pas évacué, pourrait créer une surpression dans l'appareil et pourrait également empêcher le SH_2 de se condenser en totalité. Nous avons adopté en définitive ce mode de préparation de l'hydrogène sulfuré, car nous obtenons de cette manière du gaz très pur et sec ; la vérification en ayant été faite grâce à un spectre infra-rouge du SH_2 obtenu.

I-2 - Equilibrage de l'eau et du SH_2

I-2-1 - Mise au point de l'expérimentation

Avant de mettre au point notre procédé définitif d'équilibrage (voir chapitre premier), nous avons été amenés à envisager d'autres modes opératoires. Outre la méthode d'analyse globale dont nous avons déjà parlé (chapitre premier, paragraphe II-3-4) il nous paraît intéressant de dire quelques mots de l'appareillage suivant.

Le premier type d'appareil utilisé pour équilibrer H_2O et SH_2 est représenté par la figure 5.

La boule constituant l'enceinte B porte les robinets 1 et 2 et s'adapte par des rodages coniques, d'une part à l'enceinte A, d'autre part au dessiccateur C. La boule B a un volume de 50 cm^3 . L'enceinte A est constituée par un ballon muni d'un rodage conique. Nous avons utilisé des ballons A de 50 cm^3 et de 250 cm^3 .

Ce premier type d'appareil avait l'avantage de permettre plus facilement l'introduction de l'eau en A, par le rodage conique. De plus, il était peu fragile car A n'avait subi aucune modification (addition du robinet R_3 , dans l'appareil définitif). Cependant il était impossible, avec cette enceinte, d'opérer à une pression dépassant appréciablement la pression atmosphérique (ce qui présente l'intérêt de réduire la proportion d'eau dans la phase vapeur). Sinon le gaz fuit par le rodage du ballon A.

Pour éviter cet inconvénient nous avons adopté définitivement l'appareil d'une seule pièce (figure 1) décrit au chapitre premier et qui nous a donné toute satisfaction.

I-2-2 - Résultats expérimentaux.

Nous avons opéré aux températures suivantes : 0°C , $5,0^\circ\text{C}$, $14,0^\circ\text{C}$, $25,0^\circ\text{C}$, $55,0^\circ\text{C}$, $70,0^\circ\text{C}$ et $85,0^\circ\text{C}$.

Nous donnons ci-après un tableau des valeurs expérimentales obtenues. La première colonne donne les températures centigrades, la deuxième les températures absolues, la troisième colonne donne les valeurs obtenues expérimentalement et la quatrième, le logarithme de ces valeurs, forme sous laquelle les résultats seront utilisés lors de leur interprétation.

Tableau 3

Résultats expérimentaux de $k_{\text{SH}_2/\text{OH}_2}$

t°C	T°K	k	lg k
0	273,15	2,524	0,4021
5	278,15	2,449	0,3890
14	287,15	2,349	0,3709
25	298,15	2,254	0,3530
40	313,15	2,158	0,3340
55	328,15	2,063	0,3145
70	343,15	1,994	0,2997
85	358,15	1,909	0,2808

II - DETERMINATION THEORIQUE DE LA CONSTANCE -

Nous avons vu (chapitre 1^{er}, paragraphe II-2-3) que la formule globale donnant le potentiel isotopique normal est de la forme :

$$\text{Pno}_{12} = \frac{3}{2} \lg \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \lg \frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2} + (R_2 - R_1) + (\Sigma v_2 - \Sigma v_1) + \frac{1}{T} (W_1 - W_2)$$

et que l'on obtient la constante d'équilibre directement par différence des potentiels isotopiques normaux des deux corps en présence.

$$\lg K = \text{Pno}_{12x} - \text{Pno}_{12y}$$

Pour déterminer la formule donnant le potentiel, nous pouvons la décomposer en trois termes : terme constant, terme correctif et terme principal. C'est de cette manière que nous allons conduire le calcul.

II-1 - Détermination du terme constant

Les valeurs des constantes spectroscopiques pour SH_2 et SHD [13] ainsi que celles pour OH_2 et OHD [14] [15] [16] [17] pour les fréquences de vibration et les moments d'inertie ont été tirées des données publiées.

Les spectres de OH_2 et OHD sont maintenant bien connus et ont été confirmés par des méthodes spectroscopiques très variées.

Une interprétation correcte du spectre de SH_2 et de ses dérivés deutérés n'a été donnée que récemment. L'interprétation du spectre de SH_2 paraît bien établie. Par contre, les données spectroscopiques pour SHD paraissent moins sûres. En raison de l'impossibilité d'obtenir SHD pur et de la position très voisine de beaucoup de ses bandes avec les bandes correspondantes de SH_2 et SD_2 , la plupart de ces données doivent d'ailleurs être calculées à partir des données obtenues pour SH_2 et SD_2 .

Nous voulons déterminer la valeur de :

$$\pi = \frac{3}{2} \lg \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \lg \frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2}$$

- Pour le couple SH_2 -SHD, nous aurons :

1		2	
M_1 : 33,9985	$\lg M_1$: 1,5314	M_2 : 35,005	$\lg M_2$: 1,5441
A_1 : 10,374	$\lg A_1$: 1,0159	A_2 : 9,683	$\lg A_2$: 0,9860
B_1 : 8,991	$\lg B_1$: 0,9538	B_2 : 4,843	$\lg B_2$: 0,6851
C_1 : 4,732	$\lg C_1$: 0,6750	C_2 : 3,140	$\lg C_2$: 0,4969

Terme constant SH_2 -SHD = 0,25739

- Pour le couple OH_2 -OHD, nous aurons :

1		2	
M_1 : 18,016	$\lg M_1$: 1,2556	M_2 : 19,023	$\lg M_2$: 1,2792
A_1 : 27,38	$\lg A_1$: 1,4374	A_2 : 22,69	$\lg A_2$: 1,3558
B_1 : 14,58	$\lg B_1$: 1,1637	B_2 : 9,13	$\lg B_2$: 0,9604
C_1 : 9,53	$\lg C_1$: 0,9791	C_2 : 6,55	$\lg C_2$: 0,8162

Terme constant OH_2 -OHD = 0,25929

Terme constant global pour le système OH_2 - SH_2 :

$$\pi = 0,25929 - 0,25739 = \underline{0,00190}$$

II-2 - Determination du terme correctif de vibration.

Le terme correctif de vibration est représenté par la formule :

$$\gamma = (\Sigma v_2 - \Sigma v_1)$$

dans laquelle :

$$v = -\lg \left(1 - e^{-\frac{hcf}{kt}} \right)$$

Ce terme doit être résolu pour toutes les températures qui nous intéressent, connaissant les trois fréquences de vibration pour chacune des quatre molécules.

Il est admis de négliger le terme correctif et de n'utiliser que le terme constant. Le correctif de vibration augmente avec la température. A 85°C , qui est la température la plus haute à laquelle nous ayons étudié l'échange OH_2 - SH_2 , sa valeur est -0,00263. L'erreur que l'on commettrait sur K, en le négligeant, est de l'ordre de 0,6 pour cent. Notre erreur expérimentale, étant de l'ordre de 1 pour cent, se trouverait ainsi augmentée environ de moitié. Nous pensons qu'il est inutile d'augmenter ainsi notre erreur, et nous tiendrons donc compte du terme correctif de vibration dans la suite des calculs.

Dans un souci de clarté, nous exposerons le calcul de ce correctif sous la forme du tableau IV.

Les valeurs numériques données, pour tous les termes correctifs de vibration, sont à multiplier par 10^{-5} .

Tableau 4

T°K fréquences		273, 15	278, 15	287, 15	298, 15	313, 15	328, 15	343, 15	358, 15
OH ₂	1594, 6	11	12	15	19	28	41	54	72
	3656, 7	0	0	0	0	0	0	0	0
	3755, 8	0	0	0	0	0	0	0	0
OHD	1402	27	31	39	50	70	99	134	157
	2726, 7	0	0	0	0	0	0	0	1
	3707, 5	0	0	0	0	0	0	0	0
SH ₂	1182, 7	85	96	116	178	190	245	309	378
	2614, 6	0	0	0	0	0	0	1	1
	2627, 5	0	0	0	0	0	0	1	1
SHD	1025	197	217	256	361	394	489	594	707
	1900	2	2	3	4	7	10	16	21
	2620	0	0	0	0	0	0	1	1
Terme correctif OH ₂		11	12	15	19	28	41	54	72
Terme correctif OHD		27	31	39	50	70	99	134	158
Terme correctif SH ₂		85	96	116	178	190	245	311	380
Terme correctif SHD		199	219	259	365	401	499	611	729
Terme correctif OH ₂ -OHD		16	19	24	31	42	58	80	86
Terme correctif SH ₂ -SHD		114	123	143	187	211	254	300	349
Termes correctifs pour le système OH ₂ -SH ₂		98	104	119	156	169	196	220	263

II-3 - Etablissement du terme principal λ .

Nous avons vu au chapitre précédent, que le terme principal ne pouvait pas être déterminé par la thermodynamique et que nous l'obtiendrions par différence.

$$\text{Terme principal} = \lg K_{\text{exp}} - \text{terme constant} - \text{terme correctif}$$

Nous n'avons déterminé expérimentalement que k, constante de l'équilibre liquide-gaz. Nous devons donc utiliser h, constante de l'équilibre eau liquide - eau vapeur, pour obtenir K, constante de l'équilibre eau vapeur - gaz. Aux températures nous intéressant, nous avons les valeurs suivantes des logarithmes de ces trois constantes.

Tableau 5

t° C	T°K _{exp}	lg k	lg h	lg K _{exp}
0	273, 15	0, 4021	0, 0432	0, 3589
5	278, 15	0, 3890	0, 0404	0, 3486
14	287, 15	0, 3709	0, 0361	0, 3348
25	298, 15	0, 3530	0, 0312	0, 3218
40	313, 15	0, 3340	0, 0256	0, 3084
55	328, 15	0, 3145	0, 0210	0, 2935
70	343, 15	0, 2997	0, 0171	0, 2826
85	358, 15	0, 2808	0, 0138	0, 2670

La détermination du terme principal nous donne une vérification des constantes déterminées expérimentalement et théoriquement. En effet, le terme principal multiplié par la température absolue devra être constant.

Tableau 6

T°K	lg K _{exp}	π	γ	$\pi + \gamma$	λ	Terme fondamental
273, 15	0, 3589	+0, 00190	-0, 00098	+0, 00092	0, 35798	96, 78
278, 15	0, 3486	"	-0, 00104	+0, 00086	0, 34774	96, 72
287, 15	0, 3348	"	-0, 00119	+0, 00071	0, 33409	95, 94
298, 15	0, 3218	"	-0, 00156	+0, 00034	0, 32146	95, 85
313, 15	0, 3084	"	-0, 00169	+0, 00021	0, 30819	96, 51
328, 15	0, 2935	"	-0, 00196	-0, 00006	0, 29366	96, 36
343, 15	0, 2826	"	-0, 00220	-0, 00030	0, 28290	97, 08
358, 15	0, 2670	"	-0, 00263	-0, 00073	0, 26773	95, 89

$$\lambda = \lg K - \pi - \gamma$$

$$\text{terme fondamental} = \lambda T$$

La valeur moyenne du terme fondamental est $96,39 \pm 0,6$.

II-4 - Calcul de K à différentes températures.

Grâce à ce terme fondamental moyen que nous venons de déterminer, nous pouvons calculer les K théoriques en écrivant :

$$\lg K = \text{terme constant} + \text{terme correctif} + \frac{\text{terme fondamental moy.}}{T}$$

(voir graphique 1 : $\lg K_{\text{SH}_2\text{-OH}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$).

Tableau 7

T°K	$\pi + \gamma$	$\frac{\text{Terme fondamental}}{T}$	lg K	K _{corrigé}
273, 15	+0, 00092	0, 35148	0, 35240	2, 251
278, 15	+0, 00086	0, 34257	0, 34613	2, 219
287, 15	+0, 00071	0, 33264	0, 33335	2, 155
298, 15	+0, 00034	0, 32274	0, 32308	2, 104
313, 15	+0, 00021	0, 30747	0, 30768	2, 031
328, 15	-0, 00006	0, 29372	0, 29366	1, 966
343, 15	-0, 00030	0, 28112	0, 28082	1, 909
358, 15	-0, 00073	0, 26974	0, 26901	1, 858

III - RESULTATS OBTENUS -

III-1 - Le tableau 8 donne les valeurs de K et de k, de 0 à 100°C. Ces valeurs ont été déterminées par la méthode semi-empirique exposée ci-dessus.

Tableau 8

t °C	lg h	lg K	lg k	h	K	k
0	0,0432	0,3524	0,3956	1,105	2,251	2,487
10	0,0379	0,3401	0,3780	1,091	2,188	2,388
20	0,0333	0,3285	0,3618	1,080	2,131	2,301
30	0,0292	0,3178	0,3470	1,069	2,079	2,223
40	0,0256	0,3077	0,3333	1,061	2,031	2,154
50	0,0224	0,2982	0,3206	1,053	1,987	2,092
60	0,0196	0,2893	0,3088	1,046	1,947	2,036
70	0,0171	0,2808	0,2979	1,040	1,909	1,986
80	0,0148	0,2728	0,2877	1,035	1,874	1,940
90	0,0129	0,2653	0,2781	1,030	1,842	1,897
100	0,0111	0,2581	0,2692	1,026	1,812	1,859

III-2 - Nous possédons quelques informations sur les valeurs expérimentales de cette constante d'équilibre [18] [19] [20] [21]. Nous avons réuni ces différentes valeurs sur le graphique 5.

Tableau 9

Références	t °C	T °K	$\frac{10^3}{T}$	k _{littérature}	lg k	lg h	lg K
[18]	15	288,15	3,47	2,37	0,3747	0,0355	0,3392
[19]	5	278,15	3,59	2,52	0,4014	0,0505	0,3609
[19]	25	298,15	3,35	2,34	0,3692	0,0312	0,3380
[19]	100	373,15	2,68	1,92	0,2833	0,0111	0,2722
[20]	25	298,15	3,35	2,36	0,3729	0,0312	0,3417
[20]	75	348,15	2,87	2,07	0,3160	0,0159	0,3001
[20]	125	398,15	2,61	1,87	0,2718	0,0075	0,2643
[21]	25	298,15	3,35	2,35	0,3711	0,0312	0,3399

Les écarts entre des différents résultats et nos propres déterminations, qui conduisent à 25°C à $k = 2,26 \pm 0,01$, proviennent en majeure partie, pensons-nous, du mode opératoire employé, et principalement de l'analyse isotopique effectuée soit par densimétrie [18], soit par un spectromètre de masse moins bien adapté que le nôtre aux masses légères [21]. Il est à signaler cependant que les valeurs citées par Spevack donnent une droite de même pente que la nôtre.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DE

LA CONSTANTE D'EQUILIBRE ISOTOPIQUE EAU-HYDROGÈNE SÉLÉNIÉ

I - DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CONSTANTE -

I-1 - Préparation de l'hydrogène séléné.

Depuis sa découverte en 1817 par Berzélius, l'hydrogène séléné a surtout été étudié au XIX^e siècle. Les auteurs d'alors le préparaient par union directe des éléments [22][23][24][25][26]. Nous n'avons cependant pas retenu ce mode de préparation, car cette réaction nécessite l'apport d'un grand nombre de calories et est d'un rendement très minime, la réaction étant réversible.

La méthode nous ayant semblé a priori plus simple, est la suivante.

I-1-1 - Hydrogénation directe du sélénium.

Nous avons choisi comme agent hydrogénant la paraffine [27][28][29].

Pour ceci nous avons utilisé du sélénium en poudre et avons réalisé le mélange intime des deux corps, par la fusion de la paraffine. La préparation se fait dans un ballon, surmonté d'un simple réfrigérant à air (pour retenir la paraffine) et la réaction commence dès 150°C. On recueille l'hydrogène séléné formé dans un piège plongé dans un mélange réfrigérant acétone-carboglance à -80°C. Les gaz incondensables (O_2 , N_2 , H_2) occlus ou dissous dans le SeH_2 sont ensuite évacués par dégazage de l'hydrogène séléné, à la température de l'azote liquide (figure 6).

Cette méthode quoique très simple à réaliser, a dû être abandonnée. Il a été en effet impossible de se débarrasser totalement du méthane formé en très grande quantité, et mis en évidence au spectromètre de masse. Ce gaz est extrêmement gênant au cours de la réduction et de l'analyse isotopique du SeH_2 . Le carbone peut être fixé sur l'uranium, en même temps que le sélénium, mais l'hydrogène est analysé au même titre que celui provenant du SeH_2 . Or le méthane n'échangeant pas et n'ayant pas la même composition isotopique que l'hy-

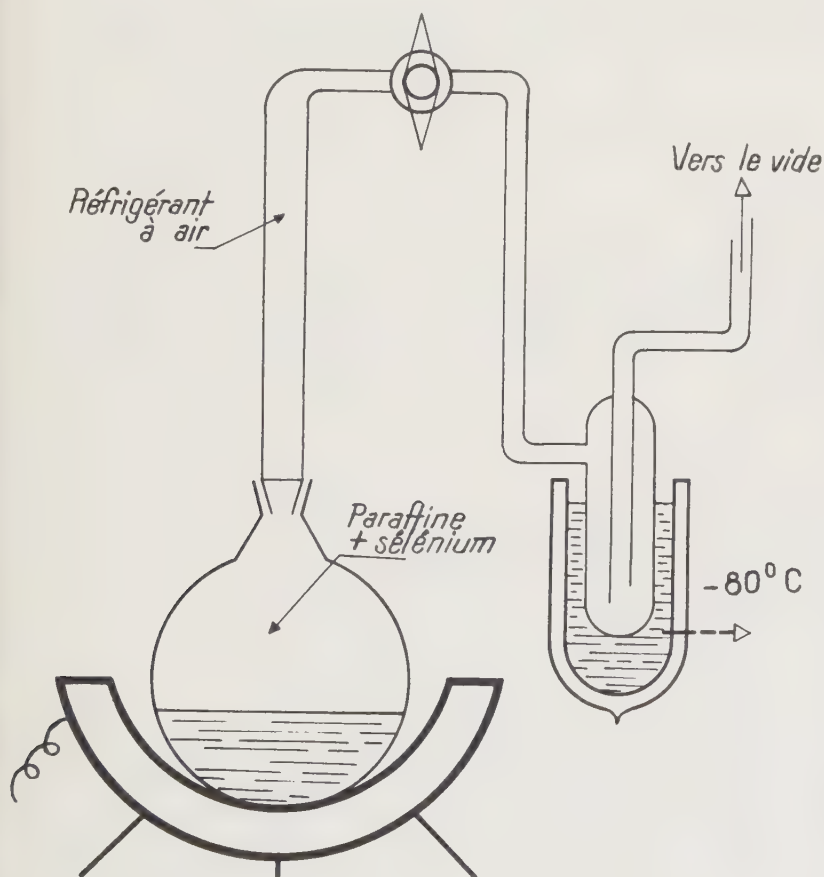


FIGURE 6 - Hydrogénation du sélénium.

drogène sélénié, et une molécule de CH_4 comportant 4 atomes d'hydrogène, l'erreur n'est pas négligeable, même si la proportion de gaz parasite dans le SeH_2 est faible.

I-1-2 - Attaque du sélénure d'aluminium par l'acide méta-phosphorique.

Nous avons alors tenté d'appliquer le mode de préparation que nous avons employé pour SH_2 , c'est-à-dire l'attaque par l'acide méta-phosphorique, d'un sélénure métallique. Le sélénium se trouvant le plus couramment dans le commerce, est à l'état d'élément. Aussi préparons nous préalablement le sélénure d'aluminium. Se_3Al_2 se prépare d'ailleurs facilement, en enflammant, avec un ruban de magnésium, un mélange intime des deux éléments pulvérulents, en proportions stochiométriques [30]



On obtient une masse friable, rouge, que l'on réduit en poudre.

L'attaque du sélénure d'aluminium par PO_3H se fait assez facilement et dans les mêmes conditions que l'attaque du sulfure de zinc (voir chapitre deuxième, paragraphe I-1-2 - figure 4).

Nous avons adopté, en définitive, ce mode de formation de SeH_2 , son rendement étant acceptable (60 pour cent environ par rapport au sélénium mis en œuvre), et le gaz étant parfaitement pur et sec, comme nous l'a montré son spectre infra-rouge.

I-1-3 - Stabilité de l'hydrogène sélénié.

L'hydrogène sélénié est instable à la lumière et se décompose en hydrogène et sélénium, très rapidement. Il convient donc de le conserver dans des ballons à l'obscurité totale. En présence de mercure ou de faible lumière, le SeH_2 contient 15 pour cent d'hydrogène au bout d'une semaine et 43 pour cent au bout d'un mois [30].

Le sélénium libéré se dépose sur les parois du ballon et l'hydrogène peut être évacué par pompage après piégeage du SeH_2 .

I-2 - Equilibrage de l'eau et du SeH_2 .

Nous ne reviendrons pas sur la méthode expérimentale de détermination de la constante d'équilibre. En effet, cette méthode a été décrite en détails au chapitre 1^{er}, paragraphe II-2 et adaptée sans modification à l'hydrogène sélénié (figure 1). Nous donnons ci-après les valeurs expérimentales obtenues. Dans ce tableau 10, nous donnons les valeurs de h aux températures auxquelles nous avons travaillé, ainsi que les K correspondants, puisque ces valeurs seront nécessaires pour l'étude théorique de la constante.

Tableau 10

$t^\circ\text{C}$	$T^\circ\text{K}$	k moyen	$\lg k$	$\lg h$	$\lg K$
3,8	276,95	3,097	0,4909	0,04026	0,4507
14	287,15	2,952	0,4701	0,03624	0,434
25	298,15	2,810	0,4486	0,03115	0,4175
37	310,15	2,673	0,4270	0,02659	0,4005
50	323,15	2,550	0,4065	0,02233	0,384
64	337,15	2,425	0,3847	0,01845	0,366
79,3	352,45	2,317	0,3649	0,01493	0,350

Les déterminations expérimentales de la constante k , pour une même température, varient de $\pm 0,015$.

II - DETERMINATION THEORIQUE DE LA CONSTANTE -

Nous effectuons ce calcul de la même manière que pour $\text{SH}_2 - \text{OH}_2$.

II-2 - Détermination du terme constant.

Nous voulons déterminer la valeur de :

$$\pi = \frac{3}{2} \lg \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \lg \frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2}$$

Les valeurs des constantes spectroscopiques de SeH_2 et SeHD ont été tirées d'une récente publication de A. P. Altshuller [31].

- Pour le couple SeH_2 - SeHD

$M_1 : 81,958$	$\lg M_1 : 1,91360$	$M_2 : 82,965$	$\lg M_2 : 1,91890$
$A_1 : 8,18$	$\lg A_1 : 0,9127$	$A_2 : 5,53$	$\lg A_2 : 0,7427$
$B_1 : 7,71$	$\lg B_1 : 0,8870$	$B_2 : 5,14$	$\lg B_2 : 0,7110$
$C_1 : 3,97$	$\lg C_1 : 0,5988$	$C_2 : 2,66$	$\lg C_2 : 0,4249$

Terme constant SeH_2 - $\text{SeHD} = 0,26736$

Nous avons vu (chapitre deuxième, paragraphe II-1) que le terme constant de l'eau = 0,25929.

Terme constant global pour le système OH_2 - SH_2 :

$$\pi = 0,25929 - 0,26736$$

$$\pi = -0,00807$$

II-2 - Calcul du terme correctif de vibration.

Ce terme correctif est représenté par la formule : $\gamma = (\Sigma v_2 - \Sigma v_1)$

dans laquelle $v = -\lg(1 - e^{-\frac{hc}{k} \cdot \frac{f}{T}})$.

La résolution de ce terme pour toutes les températures, et pour chaque fréquence de vibration des quatre molécules, nous intéressant, est exposée dans le tableau 11.

Tableau 11

	T°K fréquences	276, 95	287, 15	298, 15	310, 15	323, 15	337, 15	352, 15
OH_2	1594,9	11	15	20	26	37	48	65
	3656,7	0	0	0	0	0	0	0
	3755,8	0	0	0	0	0	0	0
OHD	1402	30	39	50	65	85	110	142
	2726,7	0	0	0	0	0	0	1
	3707,5	0	0	0	0	0	0	0
SeH_2	1074	165	200	245	300	366	447	550
	2260	0	0	1	1	2	3	4
	2350	0	0	0	1	1	2	3
SeHD	905	399	469	555	663	780	923	1103
	1691	7	9	15	17	23	26	44
	2352	0	0	0	1	1	2	4
Terme correctif OH_2		11	15	20	26	37	48	65
Terme correctif OHD		30	39	50	65	85	110	143
Terme correctif SeH_2		165	200	246	302	369	452	557
Terme correctif SeHD		406	478	568	681	803	951	1150
Terme correctif OH_2 - OHD		19	24	30	39	48	62	78
Terme correctif SeH_2 - SeHD		241	278	322	378	440	497	590
Termes correctifs du système SeH_2 - OH_2		222	254	292	339	392	435	512

Les valeurs numériques données pour les termes correctifs sont à multiplier par 10^{-5} .

II-3 - Etablissement du terme principal :

Nous avons déjà vu précédemment que le terme principal s'obtenait par différence et nous posons :

$$\text{terme principal} = \lg K_{\text{exp}} - \text{terme constant} - \text{terme correctif}$$

Tableau 12

T°K	$\lg K_{\text{exp}}$	π	γ	$\pi + \gamma$	λ	Terme fondamental
276,95	0,45	-0,00807	-0,00222	-0,01029	0,46029	127,42
287,15	0,434	"	-0,00251	-0,01058	0,44458	127,66
298,15	0,417	"	-0,00292	-0,01099	0,42799	127,60
310,15	0,400	"	-0,00339	-0,01146	0,41146	127,61
323,15	0,384	"	-0,00392	-0,01199	0,39599	127,96
337,15	0,366	"	-0,00435	-0,01242	0,37842	127,58
352,45	0,350	"	-0,00512	-0,01319	0,36319	128

$$\lambda = \lg K - \pi - \gamma$$

$$\text{terme fondamental} = \lambda T$$

Nous voyons immédiatement que le calcul a priori est exact, le terme fondamental étant effectivement une constante. La valeur moyenne du terme fondamental est : $127,69 \pm 0,3$.

II-4 - Calcul de K à différentes températures.

Grâce à ce terme fondamental moyen que nous venons de déterminer, nous pouvons calculer les K corrigés en écrivant :

$$\lg K = \pi + \gamma + \frac{\text{fondamental}}{T}$$

(voir graphique 2 : $\lg K_{\text{SeH}_2\text{-OH}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$)

Tableau 13

T°K	π	γ	fondamental T	$\lg K$	$K_{\text{corrigé}}$
276,95	-0,00807	-0,00222	0,46122	0,45093	2,825
287,15	"	-0,00251	0,44484	0,43426	2,718
298,15	"	-0,00292	0,42842	0,41743	2,615
310,15	"	-0,00339	0,41185	0,40039	2,514
323,15	"	-0,00392	0,39528	0,38329	2,417
337,15	"	-0,00435	0,37887	0,36645	2,325
352,45	"	-0,00512	0,36242	0,34923	2,235

III - RESULTATS OBTENUS -

Le tableau suivant donne les valeurs de K, k et h de 0 à 100°C. Les valeurs des constantes d'équilibre, $\text{OH}_2\text{-SeH}_2$, ont été déterminées par la méthode semi-empirique exposée ci-dessus.

Tableau 14

t °C	lg h	lg K	lg K	h	K	k
0	0,0432	0,4777	0,5009	1,105	2,868	3,169
10	0,0379	0,4407	0,4786	1,091	2,758	3,010
20	0,0333	0,4248	0,4581	1,080	2,610	2,872
30	0,0292	0,4100	0,4392	1,069	2,571	2,749
40	0,0256	0,3962	0,4218	1,061	2,490	2,641
50	0,0224	0,3832	0,4056	1,053	2,417	2,545
60	0,0196	0,3710	0,3906	1,046	2,350	2,458
70	0,0171	0,3595	0,3766	1,040	2,288	2,380
80	0,0148	0,3487	0,3635	1,035	2,232	2,310
90	0,0129	0,3384	0,3513	1,030	2,180	2,245
100	0,0111	0,3287	0,3398	1,026	2,132	2,187

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE

LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE ISOTOPIQUE EAU-HYDROGÈNE TELLURÉ

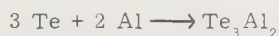
I - DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CONSTANTE -

I-1 - Préparation de l'hydrogène telluré.

L'hydrogène telluré fut découvert en 1810 par Davy. Contrairement à son homologue, l'hydrogène sélénié, il ne fut pas, à ce moment, préparé par union directe des éléments. Quelques auteurs ont utilisé ce procédé [32] [33] [34] mais ils ont obtenu un très mauvais rendement (6,9 pour cent au maximum) et ont abandonné cette méthode. L'hydrogène telluré fut alors préparé par action des acides sur les tellures de fer, de zinc et de magnésium [35] [30] [36]. Nous avons repris cette méthode, en attaquant le tellure d'aluminium par l'acide métaphosphorique, ce mode de préparation ayant été satisfaisant pour SH_2 et SeH_2 .

I-1-1 - Attaque du tellure d'aluminium par un acide.

Le tellure d'aluminium s'obtient facilement en enflammant un mélange de tellure et d'aluminium pulvérulents, en proportions stochiométriques [30].



Il convient de préparer ce sel au moment même où l'on désire l'utiliser, ou tout au moins, de le stocker à l'abri de l'humidité afin d'éviter toute décomposition.

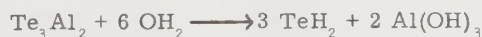
L'attaque du tellure d'aluminium se fait exactement dans les mêmes conditions que l'attaque de sélénium par l'acide métaphosphorique (voir chapitre deuxième, paragraphe I-1-2 et figure 4).

Nous avons fait cette préparation plusieurs fois et nous avons obtenu un gaz condensable à la température de l'azote liquide. Une analyse par spectroscopie infra-rouge nous a alors renseignés sur la nature véritable du gaz. Il s'agissait d'hydrogène phosphoré PH_3 , provenant de la réduction de PO_3H . Le même phénomène s'est d'ailleurs produit avec PO_4H_3 , l'acide orthophosphorique.

Nous avons essayé d'hydrogéner le tellure d'aluminium avec plusieurs autres acides, moins oxydants que les acides phosphoriques, entre autres l'acide chlorhydrique. Mais nous n'avons jamais obtenu de TeH_2 en quantité appréciable par cette méthode.

I-1-2 - Attaque du tellure d'aluminium par l'eau.

La méthode que nous avons définitivement adoptée, pour préparer l'hydrogène telluré, est l'attaque du tellure d'aluminium par l'eau.



(figure 7).

L'eau est introduite goutte à goutte dans le ballon par l'intermédiaire d'une ampoule à brome, en prenant soin d'attendre que chaque portion d'eau ait réagi, avant d'introduire la suivante. Cette précaution est nécessaire afin d'évacuer l'hydrogène au fur et à mesure de sa formation et surtout afin que le

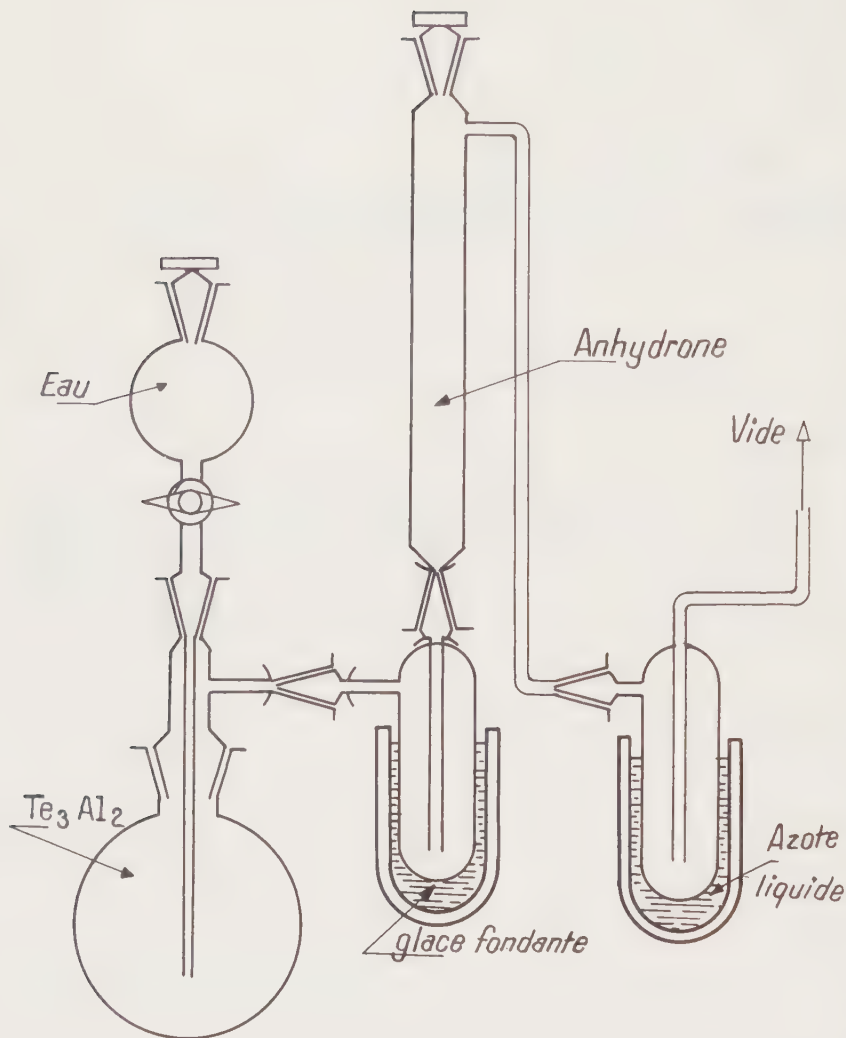


FIGURE 7 - Fabrication de l'hydrogène telluré. Procédé définitif.

TeH_2 ne reste pratiquement pas en contact avec OH_2 . La vapeur d'eau pouvant être entraînée par le courant gazeux, est retenue d'abord dans un piège à zéro degré centigrade, puis sur une colonne d'anhydron. On recueille l'hydrogène telluré formé à la température de l'azote liquide. Ce mode de préparation nécessite la même précaution que précédemment : il est indispensable de pomper continuellement lors de la formation de TeH_2 , afin d'évacuer l'hydrogène dégagé.

Nous avons obtenu par cette méthode du TeH_2 pur et sec, ces deux qualités ayant été vérifiées par examen du spectre infra-rouge du gaz.

I-2 - Stabilité de l'hydrogène telluré.

L'instabilité du gaz tellurhydrique est très grande, et, quoique nous ne connaissions pas de chiffres précis à ce sujet [30] [35] [33], nous avons constaté qu'à la lumière et à température ambiante, la décomposition de l'hydrogène telluré est totale en quelques heures.

Cette décomposition est encore favorisée par la moindre trace d'eau, de graisse ou de mercure sur les parois du récipient. De plus, lors de la décomposition du TeH_2 en hydrogène et tellure, le tellure se décomposant sur les parois, auto-catalyse le cracking de la molécule et la vitesse de décomposition s'accélère encore.

Il est donc préférable de préparer TeH_2 au moment même de son utilisation. Toutefois, nous avons réussi à conserver TeH_2 trois jours à l'état solide, à la température de la carboglace, dans l'obscurité totale.

I-3 - Détermination expérimentale de la constante d'équilibre TeH_2 -OHD.

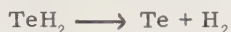
I-3-1 - Etude directe de l'équilibre.

I-3-1-a) Equilibrage statique de OHD et TeH_2

Le mode opératoire et l'appareillage sont exactement les mêmes que ceux employés pour étudier les équilibres OH_2 - SH_2 et OH_2 - SeH_2 (figure 1).

Nous avons tenté de réaliser l'équilibre TeH_2 -OHD d'abord à 12°C puis à 4°C . Dans les deux cas il nous a été impossible de conclure quant à la valeur de la constante de cet équilibre.

En effet, au bout d'une demi-heure, la décomposition de l'hydrogène telluré est presque totale. Tout prélèvement d'échantillon est alors inutile. La vitesse de décomposition de l'hydrogène telluré est plus grande que la vitesse d'équilibrage eau-hydrogène telluré ; de plus il n'est pas évident que l'hydrogène provenant de la réaction :



s'équilibre avec l'eau.

Cet hydrogène entraînerait donc des pollutions lors de l'analyse isotopique, sans qu'il soit possible d'apporter une correction calculable.

I-3-1-b) Approche de l'équilibre isotopique TeH_2 -OHD par barbotage

Pour éviter la décomposition, nous avons voulu réduire au minimum le temps de contact entre l'hydrogène telluré et l'eau. Pour ceci nous avons fait buller le gaz dans une colonne d'eau deutérée de hauteur variable. L'appareil utilisé pour cette étude est composé d'un générateur d'hydrogène telluré B_1 , de la colonne d'eau deutérée à travers laquelle bulle le gaz, d'une garde contenant de l'anhydronne, dans laquelle le gaz est desséché et d'un piège où il est condensé B_2 . (figure 8).

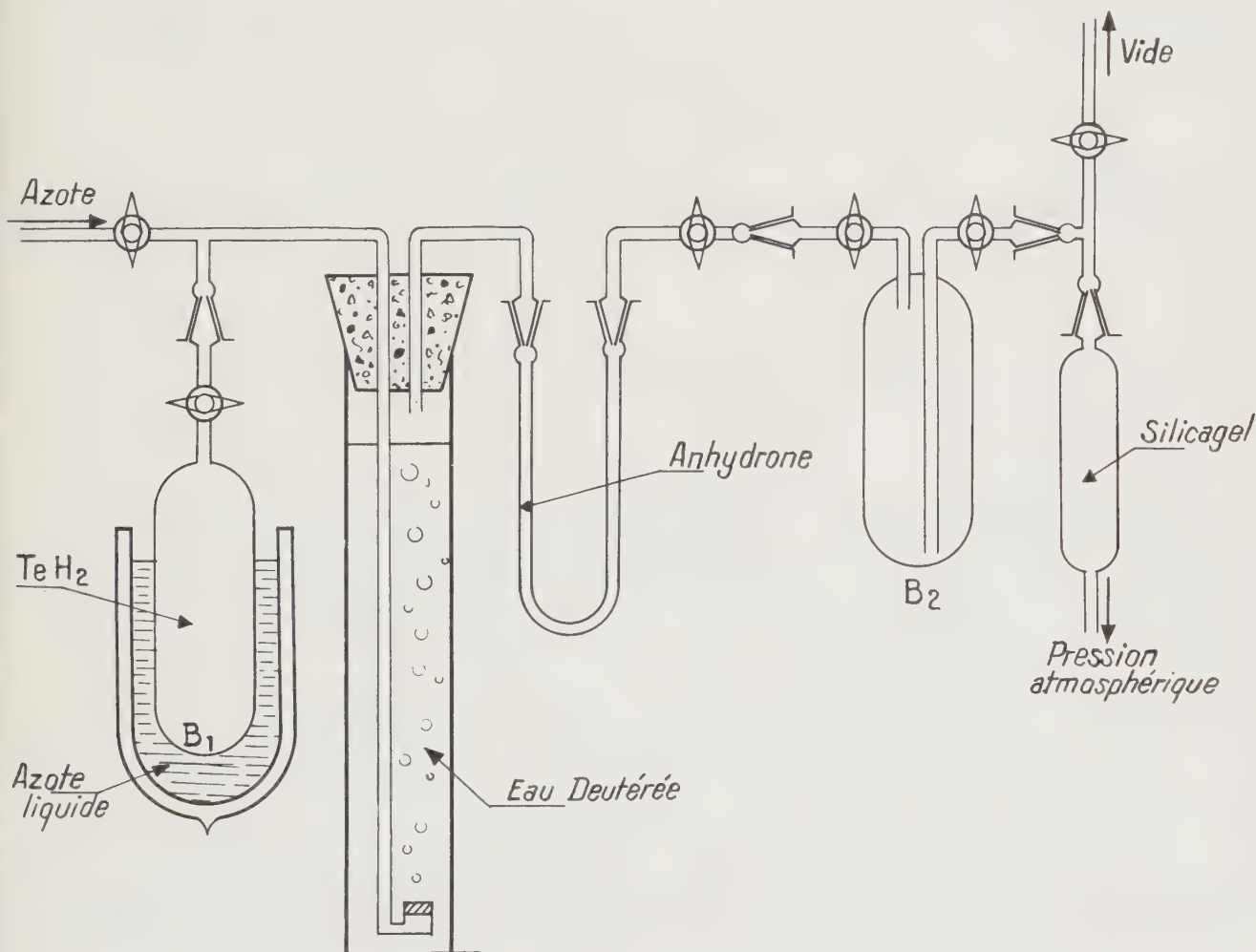


FIGURE 8 - Approche de l'équilibre hydrogène telluré-eau par barbotage.

Bien que l'équilibre soit rapide, il semblerait, a priori, exclu de l'atteindre en un laps de temps suffisamment court pour éviter la décomposition. La composition isotopique du gaz quittant le liquide serait alors fonction du débit. Connaissant avec précision la cinétique de l'échange $\text{TeH}_2\text{-OHD}$, il serait possible, par une simple représentation graphique, d'extrapoler pour un débit nul et d'obtenir ainsi la teneur du gaz à l'équilibre.

La cinétique de l'échange eau-hydrogène telluré nous étant inconnue, nous pouvions admettre, en première approximation, et sous réserve de le vérifier, qu'elle était identique à celle de l'échange eau-hydrogène sulfuré, maintenant bien étudié [37], c'est-à-dire globalement d'ordre 1. La représentation graphique et l'extrapolation auraient été alors particulièrement aisées. Mais la cinétique d'ordre 1 implique la stationarité des compositions; plus précisément, la vitesse de l'échange n'atteint son palier que lorsque la solution aqueuse est saturée d'hydrogène sulfuré.

Le tout était alors de savoir si, dans le cas de l'hydrogène telluré, il serait possible d'atteindre cette saturation sans décomposition trop importante du gaz.

Pour accroître les chances de succès, nous avons pris soin d'utiliser de l'eau préalablement désoxygénée; ceci a été réalisé par barbotage prolongé d'azote pur, ce dernier étant lui-même débarrassé de son oxygène par passage dans une suspension d'hydroxyde manganeux. Pour la dispersion de l'hydrogène telluré, nous avons utilisé successivement un verre fritté de porosité moyenne ($n^\circ 2$) placé à hauteurs variables au-dessous du niveau du liquide. Malgré les précautions prises, il a été impossible, à plusieurs reprises, d'éviter une décomposition quasi-instantanée de l'hydrogène telluré avec formation de tellure élément. Cette méthode a donc été abandonnée.

I-3-2 - Etude indirecte de l'équilibre.

Nous avons alors envisagé d'utiliser un équilibre isotopique intermédiaire à l'aide d'une molécule hydrogénée, pouvant s'équilibrer avec l'hydrogène telluré. Figurons cette molécule par YH. Si la constante de l'équilibre isotopique du système YH - TeH_2 est A, et la constante de l'équilibre du système YH - OH_2 est B, la constante k du système TeH_2 - OH_2 se déduit évidemment des deux précédentes par la relation

$$k = A \cdot B$$

Nous avons d'abord pensé à la molécule la plus simple, c'est-à-dire l'hydrogène.

I-3-2-a) Equilibre isotopique intermédiaire TeH_2 gaz- H_2 gaz

Cette étude n'a été qu'abordée, sans grand espoir de succès, en raison de difficultés intrinsèques prévisibles. L'analogie avec le système hydrogène-eau nous faisait supposer que la réaction serait lente et nécessiterait un catalyseur. Mais la sensibilité du platine ou du palladium à l'empoisonnement par l'hydrogène sulfuré est bien connue; tout portait à penser qu'il en serait de même pour l'hydrogène telluré. Par surcroît, il semblait exclu d'introduire tout autre catalyseur de surface spécifique importante, en raison de l'effet de décomposition observé au simple contact des parois des récipients. Il nous restait à espérer que, grâce à la catalyse du tellure élémentaire déposé, l'hydrogène provenant de la décomposition de l'hydrogène telluré, serait en équilibre isotopique avec ce dernier.

D'ailleurs, pour une étude directe de l'équilibre $\text{TeH}_2\text{-H}_2$, il était indispensable d'étudier préalablement la composition isotopique de cet hydrogène provenant de la décomposition.

A cet effet, nous avons donc mesuré les compositions isotopiques de TeH_2 et de l'hydrogène au cours de la décomposition, pour une température déterminée (figure 9).

Grâce à la pompe Töpler on peut, à chaque instant de la décomposition, prendre un échantillon du mélange gazeux. L'hydrogène telluré reste condensé dans le serpentin à la température de l'azote liquide; et l'hydrogène est envoyé dans une ampoule, par l'intermédiaire de la pompe Töpler, puis analysé isotopiquement au spectromètre de masse.

L'hydrogène telluré, réduit en totalité sur un four à uranium à 700°C [38], est soumis à une analyse isotopique à l'état d'hydrogène. Nous avons répété plusieurs fois cette opération à la température

ambiante, 20°C. Les résultats étant très dispersés, nous n'avons rien pu tirer de cette expérience. Nous donnons ci-après quelques chiffres montrant la non reproductibilité des compositions isotopiques de l'hydrogène telluré ainsi que celle des rapports de ces compositions.

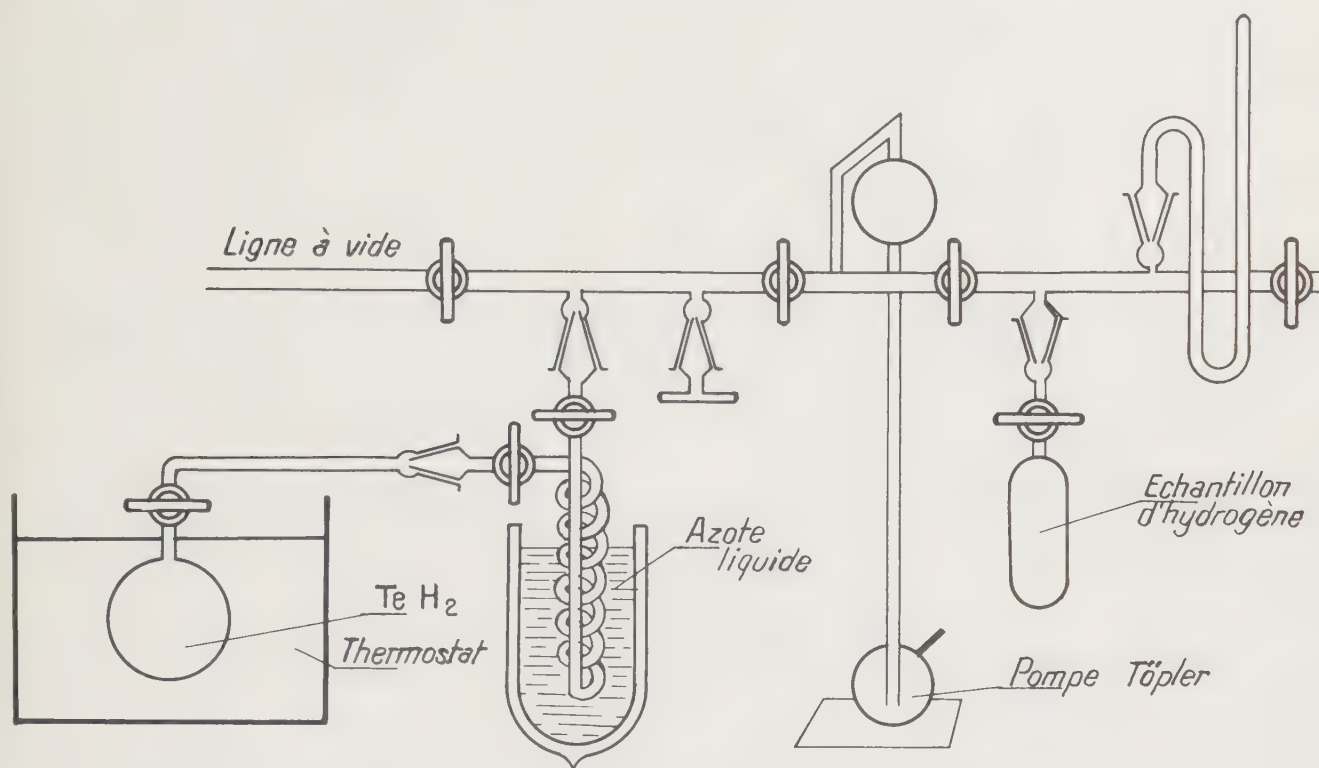


FIGURE 9 - Etude isotopique de la décomposition de l'hydrogène telluré.

Tableau 15

Composition isotopique de H_2	Composition isotopique de TeH_2	Rapports des compositions isotopiques de TeH_2/H_2
39,9	66,2	1,66
37,9	57,8	1,53
38,4	56,1	1,46
38,1	59	1,55
38,9	69,4	1,78

Nous avons également, dans une seconde série d'expériences, étudié la composition isotopique de l'hydrogène de décomposition, au cours du temps, en analysant l'hydrogène telluré seulement en fin de réaction. Les résultats se sont montrés une fois de plus extrêmement dispersés comme témoigne le tableau 16. Ces chiffres se réfèrent à l'étude de la décomposition de l'hydrogène telluré à 50°C. La première colonne donne les temps d'échantillonnage en prenant pour temps zéro la mise à 50°C du gaz. La deuxième colonne donne les pressions partielles d'hydrogène prélevé, et la troisième les titres en deutérium de cet hydrogène. Le titre de l'hydrogène telluré de départ = 48,5 ppm. L'hydrogène telluré réduit et analysé en fin de décomposition a pour titre 90,5 ppm.

Tableau 16

Durée décomposition en minutes	Pressions partielles de H_2 en mm Hg	Compositions isotopiques en ppm
30	25	42, 3
60	40	43, 5
75	60	47, 7
105	30	44
135	50	45, 4
150	45	53, 2

Il semble qu'un ordre de grandeur de la valeur de la constante hydrogène telluré-hydrogène puisse être évalué à partir de ces chiffres. Elle serait à 50°C de 0, 49, mais l'imprécision et la dispersion des résultats, nous ont contraints d'abandonner l'étude de l'équilibre isotopique intermédiaire TeH_2-H_2 .

I-3-2-b) Equilibre isotopique intermédiaire SH_2 gaz - TeH_2 liquide

L'équilibre isotopique hydrogène sulfuré-eau ayant été étudié d'une manière précise au début de ce travail, nous avons envisagé de résoudre le problème par l'étude de l'échange intermédiaire hydrogène sulfuré-hydrogène telluré. Les avantages principaux de ce système étaient a priori importants :

- l'échange pouvait être aussi rapide que dans le système hydrogène sulfuré-eau ;
- les diagrammes d'état respectifs montrent la possibilité d'opérer à certaines températures auxquelles l'hydrogène telluré se trouve à l'état liquide et l'hydrogène sulfuré à l'état gazeux ;
- ces températures étant basses, le problème de la décomposition de l'hydrogène telluré se trouve ainsi éliminé ; remarquons d'ailleurs que, pour cette raison, en dehors du système envisagé au paragraphe III-2-1 précédent, l'étude de tout système intermédiaire oblige pratiquement à opérer à basse température (la limite inférieure étant le point de congélation de l'hydrogène telluré).

En conséquence, le recoupement avec les valeurs de K des systèmes SH_2-OH_2 et SeH_2-OH_2 , obtenues à température plus élevée, ne peut se faire que moyennant une extrapolation.

L'enceinte réactionnelle est semblable à celle que nous avons utilisée pour l'étude des équilibres SH_2-OH_2 et SeH_2-OH_2 (figure 1). Le mode opératoire est également le même, l'équilibrage se faisant dans le ballon inférieur et l'échantillonnage dans la boule supérieure. Nous n'avons pas constaté cette fois de décomposition notable de l'hydrogène telluré liquide, même en présence d'hydrogène sulfuré, aux températures de -35°C à -50°C. Après le prélèvement d'une partie de la phase vapeur, nous procédons à son analyse globale. Nous ne disposons en effet d'aucun moyen de séparer SH_2 et TeH_2 sans perturber l'équilibre isotopique. Cette méthode a pu être envisagée grâce aux renseignements bibliographiques existant sur la tension de vapeur de l'hydrogène telluré aux basses températures [39] [40].

Connaissant la pression de la phase vapeur analysée, la pression partielle de l'hydrogène telluré, et le titre isotopique de l'hydrogène telluré gazeux, il est facile de déduire le titre de l'hydrogène sulfuré à l'équilibre et, par là même, la constante d'équilibre du système hydrogène telluré-hydrogène sulfuré.

Afin de connaître le titre isotopique de l'hydrogène telluré présent dans la phase gazeuse, une étude préliminaire a dû être faite sur la détermination du coefficient de séparation lors de la distillation TeH_2 liquide- TeH_2 gazeux. Aux températures nous intéressant, nous avons trouvé

$$\alpha_{TeH_2 \text{ liq.} - TeH_2 \text{ gaz}} \quad \text{très peu différent de 1}$$

A -45°C par exemple, nous avons trouvé, pour la composition isotopique de chacune des deux phases, les valeurs suivantes.

Tableau 17

TeH ₂ liquide	TeH ₂ gazeux
85,7	85,3
86,2	87,4
85,4	87
86	86

En considérant la moyenne de ces valeurs, nous aurions :

$$\alpha = 1,008$$

Mais, étant donnée la faible précision de nos essais, nous avons assimilé le titre isotopique de l'hydrogène telluré gazeux à celui de l'hydrogène telluré liquide, dans la suite de nos calculs.

Nous avons déterminé, par extrapolation des résultats donnés au chapitre II, la valeur de $K_{\text{OH}_2\text{-SH}_2}$ aux températures auxquelles nous travaillons ici.

Ces valeurs sont données dans le tableau 18.

Tableau 18

t °C	T °K	$K_{\text{OH}_2\text{-SH}_2}$
-50	223,15	2,71
-45	228,15	2,66
-35	238,15	2,55

Nous avons donc réalisé l'équilibre SH₂ gaz-TeH₂ liquide aux températures centigrades de -50°, -45° et -35° en utilisant le mode opératoire et l'appareillage décrits au début de ce paragraphe.

Pour calculer le titre de l'hydrogène sulfuré à l'équilibre, nous avons utilisé les valeurs des tensions de vapeur de l'hydrogène telluré, trouvées dans la bibliographie. Ces valeurs figurent dans la deuxième colonne du tableau 19. La troisième donne les valeurs de $K_{\text{TeH}_2\text{liq-SH}_2\text{gaz}}$ déterminées par cette méthode, et la quatrième colonne donne les valeurs de $K_{\text{TeH}_2\text{gaz-OH}_2\text{vap}}$.

Tableau 19

T °K	Pression de vapeur TeH ₂ (valeurs littérature)	$K_{\text{SH}_2/\text{TeH}_2}$	$K_{\text{TeH}_2/\text{OH}_2}$
223,15	75 mm	1,058	2,87
228,15	105 mm	0,92	2,50
238,15	170 mm	0,984	2,51

Si nous considérons, dans ce tableau, les valeurs de $K_{\text{TeH}_2\text{-OH}_2}$ en fonction de la température, nous constatons une légère anomalie. En effet, quand la température augmente, la constante d'équilibre doit décroître. Nous avons alors incriminé les valeurs des pressions partielles de TeH₂ que nous avons utilisées dans nos calculs. Nous n'avons, en effet, pas tenu compte de la présence d'hydrogène sulfuré dans la phase vapeur ; il était pourtant possible que cet hydrogène sulfuré fasse varier les pressions partielles de TeH₂.

Nous avons donc mesuré la quantité d'hydrogène telluré dans la portion de phase vapeur analysée isotopiquement. Pour ceci nous avons dosé, gravimétriquement, le tellure à l'état d'élément. Lors d'es-

sais préalables, ce mode de dosage s'est révélé d'une précision acceptable (moins de 2 pour cent d'erreur relative).

Nous donnons dans le tableau 20 la valeur réelle mesurée des pressions partielles de TeH_2 , dans la deuxième colonne. Dans les 3^è et 4^è colonnes, les valeurs des constantes $K_{\text{SH}_2-\text{TeH}_2}$ et $K_{\text{TeH}_2-\text{OH}_2}$ calculées avec ces nouvelles données

Tableau 20

T°K	Pressions partielles de TeH_2 mesurées	$K_{\text{SH}_2-\text{TeH}_2}$	$K_{\text{TeH}_2-\text{OH}_2}$
223, 15	75 mm	1, 058	2, 87
228, 15	98 mm	1, 042	2, 77
238, 15	156 mm	1	2, 55

Ces valeurs des constantes d'équilibre varient dans un sens cohérent. Mais leur précision est certainement moins bonne que pour SH_2 et SeH_2 , les erreurs ayant été multipliées par l'utilisation d'une réaction équilibrée intermédiairement.

II - DETERMINATION THEORIQUE DE LA CONSTANCE -

Nous effectuerons ce calcul de la même manière que pour les équilibres précédents, SH_2-OH_2 et SeH_2-OH_2 .

II-1 - Détermination du terme constant.

$$\pi = \frac{3}{2} \lg \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \lg \frac{A_1 B_1 C_1}{A_2 B_2 C_2}$$

Les valeurs des constantes spectroscopiques du TeH_2 nous ont été données par le Professeur H. H. Nielsen [41] et celles du TeHD ont été déterminées à partir des spectres faits au laboratoire [42].

- Pour le couple TeH_2-TeHD

$$\begin{array}{llll} M_1 : 129, 5 & \lg M_1 : 2, 1123 & M_2 : 130, 5 & \lg M_2 : 2, 1156 \\ A_1 : 6, 02 & \lg A_1 : 0, 7796 & A_2 : 4, 12 & \lg A_2 : 0, 6149 \\ B_1 : 6, 02 & \lg B_1 : 0, 7796 & B_2 : 4, 11 & \lg B_2 : 0, 6138 \\ C_1 : 3, 04 & \lg C_1 : 0, 4829 & C_2 : 2, 01 & \lg C_2 : 0, 3032 \end{array}$$

$$\text{Terme constant } \text{TeH}_2-\text{TeHD} = 0, 26007$$

Nous avons vu, au deuxième chapitre, paragraphe II-1, que le terme constant pour l'eau = 0, 25929. Terme constant global pour le système OH_2-TeH_2 :

$$\pi = 0, 25929 - 0, 26007$$

$$\pi = -0, 00078$$

II-2 - Calcul du terme correctif de vibration.

Le terme correctif :

$$\gamma = (\Sigma_{v_1} - \Sigma_{v_2})$$

$$\text{dans lequel } v = -\lg (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})$$

Ce terme correctif est résolu, pour les trois températures nous intéressant, et pour chaque fréquence de vibration des molécules $\text{OH}_2-\text{OHD}-\text{TeH}_2-\text{TeHD}$.

Ce calcul est exposé dans le tableau 21 suivant :

Tableau 21

T°K	T°K fréquences	223, 15	228, 15	238, 15
OH ₂	1594, 6		2	3
	3656, 7	0	0	0
	3755, 8	0	0	0
OHD	1402	5	7	9
	2726, 7	0	0	0
	3707, 5	0	0	0
TeH ₂	861, 4	168	192	239
	2060, 4	0	0	0
	2073, 6	0	0	0
TeHD	742	365	406	498
	1465	5	6	3
	2065	0	0	0
Terme correctif OH ₂		2	2	3
Terme correctif OHD		5	7	9
Terme correctif TeH ₂		168	192	239
Terme correctif TeHD		368	410	504
OH ₂ -OHD		3	5	6
TeH ₂ -TeHD		200	218	265
γ OH ₂ - TeH ₂		197	213	259

Les valeurs des termes correctifs sont à multiplier par 10⁻⁵.

II-3 - Etablissement du terme principal λ.

Nous posons :

$$\text{terme principal} = \lambda = \lg K_{\text{exp}} - \pi - \gamma$$

Tableau 22

T°K	lg k	π	γ	π + γ	λ	terme fondamental
223, 15	0, 4578	-0, 00078	+0, 00197	0, 00119	0, 4566	100, 6
228, 15	0, 4425	-0, 00078	+0, 00213	+0, 00135	0, 4411	101, 8
238, 15	0, 4075	-0, 00078	+0, 00259	+0, 00181	0, 4067	97, 3

Terme fondamental moyen = 99, 9 ± 2, 5

II-4 - Calcul de K corrigé.

Grâce à ce terme fondamental moyen, nous pouvons déterminer K d'une manière plus précise en écrivant :

$$\lg K = \pi + \gamma + \frac{\text{fondamental}}{T}$$

(voir graphique 3 : $\lg K_{\text{TeH}_2\text{-OH}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$).

Tableau 23

T°K	$\pi + \gamma$	$\frac{\text{fondamental}}{T}$	lg K _{corrigé}	K _{corrigé}	K _{exp}
223, 15	0, 00119	0, 4485	0, 4497	2, 82	2, 87
228, 15	0, 00135	0, 4386	0, 4399	2, 75	2, 77
238, 15	0, 00181	0, 4181	0, 4199	2, 63	2, 55

III - RESULTATS OBTENUS -

Grâce à la méthode semi-empirique, exposée ci-dessus, nous avons calculé les constantes d'équilibre $\text{TeH}_2\text{-OH}_2$ entre 0 et 100°C.

Tableau 24

t°C	T°K	$\pi + \gamma$	$\frac{\text{fondamental}}{T}$	lg K _{corrigé}	K _{corrigé}
0	273, 15	+0, 00331	0, 36571	0, 3690	2, 34
10	283, 15	393	0, 25282	0, 3567	2, 27
20	293, 15	441	0, 34078	0, 3452	2, 21
30	303, 15	487	0, 32955	0, 3344	2, 16
40	313, 15	554	0, 31902	0, 3246	2, 11
50	323, 15	633	0, 30914	0, 3155	2, 07
60	333, 15	668	0, 29986	0, 3065	2, 03
70	343, 15	729	0, 29113	0, 2984	1, 99
80	353, 15	798	0, 28288	0, 2909	1, 95
90	363, 15	866	0, 27509	0, 2837	1, 92
100	373, 15	870	0, 26772	0, 2764	1, 89

CONCLUSION

Nous avons étudié au cours de ce travail les constantes des équilibres isotopiques de l'eau deutérée et des hydrures de la deuxième famille. Grâce à la méthode semi-empirique exposée ici, pour les systèmes eau-hydrogène sulfuré, eau-hydrogène sélénié et eau-hydrogène telluré, nous avons obtenu une précision très acceptable.

Il est intéressant d'examiner quelle précision pouvait être obtenue, dans le cas des équilibres étudiés ici, par l'application de la méthode de calcul purement théorique. Comme, en effet, il s'agit de systèmes ne contenant pas de molécules d'hydrogène ou de ses isotopes, l'incertitude due à la méconnaissance du terme électronique ne peut perturber que très faiblement l'exactitude du calcul. La principale cause d'erreur réside alors dans l'incertitude sur les fréquences de vibration et les coefficients d'anharmonicité. A titre d'exemple, pour le système le plus favorable, à savoir $\text{OH}_2\text{-SH}_2$, nous avons fait figurer dans le tableau 25 les énergies de zéro des espèces en jeu.

Tableau 25

	Energies de zéro en cm^{-1}				Différences d'énergies de zéro
	OH_2	OHD	SH_2	SHD	
Compte tenu des coefficients d'anharmonicité	4634,3	4032,3	3287,3	2828,5	143,2
En négligeant les coefficients d'anharmonicité	4503,5	3918,2	3212,4	2772,5	145,4

On voit dans ce tableau que le fait de négliger les coefficients d'anharmonicité n'introduit, en principe, sur la différence des énergies de zéro, qu'une erreur de l'ordre de 1,5 pour cent, et n'altère le résultat final que faiblement (pratiquement nous constatons, avec les valeurs du tableau 25, que le calcul mené en négligeant les coefficients d'anharmonicité s'accorde plutôt mieux avec nos résultats expérimentaux).

Les graphiques 6, 7 et 8 permettent de comparer les droites représentant le logarithme des constantes d'équilibre, en fonction de l'inverse des températures absolues respectivement pour les trois systèmes que nous avons étudiés, droites obtenues d'une part par la méthode semi-empirique exposée ici, d'autre part, par le calcul purement théorique à partir des fréquences fondamentales de vibration. Dans toute la gamme des températures envisagées, les valeurs de $\log K$ obtenues par les deux méthodes présentent entre elles une différence de 6 pour cent pour les systèmes $\text{SH}_2\text{-OH}_2$ et $\text{SeH}_2\text{-OH}_2$, de 8 pour cent pour le système $\text{TeH}_2\text{-OH}_2$. Les fréquences de vibration qui sont à la base du calcul purement théorique ne sont connues avec précision que pour les molécules OH_2 , OHD et SH_2 ; elles sont, par contre, connues moins exactement pour SHD et les espèces contenant Se et Te. Or, le calcul montre qu'il suffit d'admettre une erreur.

- de 5 pour mille sur chacune des fréquences fondamentales de la molécule SHD ;
- de 5 pour mille sur chacune des fréquences fondamentales des molécules SeH_2 et SeHD ;

- de 7 pour mille sur chacune des fréquences fondamentales des molécules TeH_2 et TeHD pour que, dans les trois systèmes, la droite déterminée théoriquement coïncide avec notre droite semi-empirique.

De telles erreurs sont loin d'être inconcevables ; elles peuvent même être plus importantes dans les cas où ces fréquences ne résultent que d'un calcul basé sur des hypothèses non rigoureusement vérifiées (SHD) ou dans les cas où l'interprétation des spectres infra-rouge ne paraît pas absolument certaine (TeH_2 , TeHD). L'écart apparemment important entre nos valeurs et les valeurs théoriques est donc tout à fait plausible. La meilleure précision de la méthode semi empirique est due essentiellement au fait que, si les valeurs des fréquences de vibration y sont également utilisées, elles n'interviennent que très peu dans le terme correctif ; l'incertitude qui les entache ne cause donc pas d'erreur importante sur le résultat final.

Le graphique 4 rassemble les droites semi-empiriques pour les trois systèmes. La pente de ces droites est différente et croît du soufre au tellure. Nous avons donc, en dernier lieu, utilisé nos résultats, pour déterminer la valeur des énergies de réaction des équilibres qui nous intéressent, grâce à la connaissance de ces pentes, par application de la formule classique :

$$\ln K = \frac{\Delta H}{RT} + \text{constante}$$

Nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus par deux méthodes d'estimation différente :

- par la formule approximative

$$E = - \sum N h C \frac{1}{2} \nu$$

permettant de calculer les différences d'énergies de vibration, au zéro absolu, des molécules en jeu ; pour ceci, nous avons utilisé les fréquences de vibration données dans le texte ;

- à partir des différences de chaleur de formation $\Delta H_{\text{OHD-OH}_2}$, $\Delta H_{\text{SHD-SH}_2}$ et $\Delta H_{\text{SeHD-SeH}_2}$ publiées récemment [44].

Nous n'avons malheureusement pas pu calculer par cette voie $\Delta H_{\text{OHD-TeH}_2}$, les renseignements donnés pour $\Delta H_{\text{TeH}_2\text{-TeHD}}$ étant insuffisants. Nous avons rassemblé dans le tableau 26, les énergies de réaction des couples de molécules OHD-SH_2 , OHD-SeH_2 et OHD-TeH_2 .

Tableau 26

	Détermination à partir des résultats semi empiriques	Détermination à partir des fréquences de vibration	Détermination à partir des données calorimétriques
$\Delta H_{\text{OHD-SH}_2}$	440 cal $\pm$ 5	416 cal $\pm$ 33	500 cal $\pm$ 7
$\Delta H_{\text{OHD-SeH}_2}$	612 cal $\pm$ 6	622 cal $\pm$ 46	690 cal $\pm$ 9
$\Delta H_{\text{OHD-TeH}_2}$	860 cal $\pm$ 15	811 cal $\pm$ 66	-

Si nous considérons ce tableau, nous voyons que la précision des déterminations semi-empiriques est de beaucoup supérieure à celle des déterminations purement théoriques. En effet, nous avons vu (chapitre premier, paragraphe II-3-5) que les erreurs commises sur k expérimental étaient de l'ordre de 1 pour cent. Ceci se répercute sur les différences d'énergie de zéro des systèmes $\text{OH}_2\text{-SH}_2$ et $\text{OH}_2\text{-SeH}_2$ par une erreur de ± 6 calories, et sur les différences d'énergie du système $\text{OH}_2\text{-TeH}_2$ par une erreur de ± 15 calories (l'échange $\text{SH}_2\text{-TeH}_2$ a été étudié avec une moins bonne précision, la méthode par bilan étant, nous l'avons vu, plus délicate). Notons que nos valeurs de ΔH sont en désaccord avec celles déterminées à partir de mesures calorimétriques.

En résumé, si la présente contribution à l'étude des constantes d'équilibres isotopiques ne peut être considéré comme un travail complet, au moins nous a-t-il permis d'effectuer des déterminations satisfaisantes pour les systèmes eau-hydrogène sulfuré, eau-hydrogène sélénié et eau-hydrogène telluré.

Les valeurs obtenues pour le système $\text{OH}_2\text{-SH}_2$ diffèrent quelque peu des valeurs expérimentales publiées à ce jour ; leur précision, sans doute, d'un ordre de grandeur supérieur à celle de ces dernières, est due à deux facteurs favorables : la confrontation de l'expérience avec les données spectroscopiques, et les déterminations dans une large gamme de température. Les valeurs de la constante d'équilibre pour les systèmes eau-hydrogène séléné et eau-hydrogène telluré, sont les premières, à notre connaissance, qui aient été publiées.

L'ensemble de nos résultats est qualitativement conforme à ceux que laissait prévoir la structure moléculaire et atomique des corps en présence.

ANNEXE I

TABLE DES SYMBOLES UTILISÉS

$\ln$: logarithme népérien

$\lg$: logarithme à base 10

T : température absolue

Nous avons posé dans les calculs $0^{\circ}\text{C} = 273,15^{\circ}\text{K}$ [45]

k : constante d'équilibre eau liquide/hydrure ou constante de Boltzmann

K : constante d'équilibre eau vapeur/hydrure

h : facteur de séparation eau liquide/eau vapeur ou constante de Planck

G_o : enthalpie libre normale

R : constante des gaz parfaits

Z : somme d'état ou fonction de partition

M : masse

N : nombre d'Avogadro

α : facteur de séparation isotopique TeH_2 liquide-vapeur

μ : potentiels chimiques

π : terme constant

γ : terme correctif

λ : terme principal

ANNEXE II

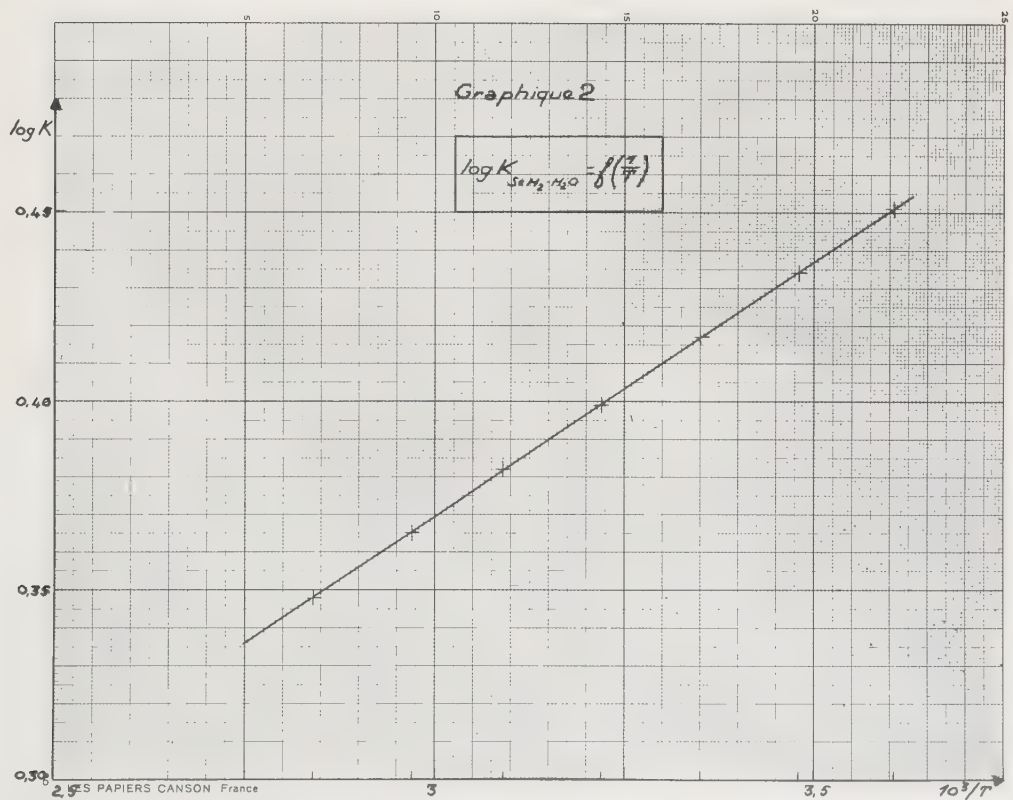
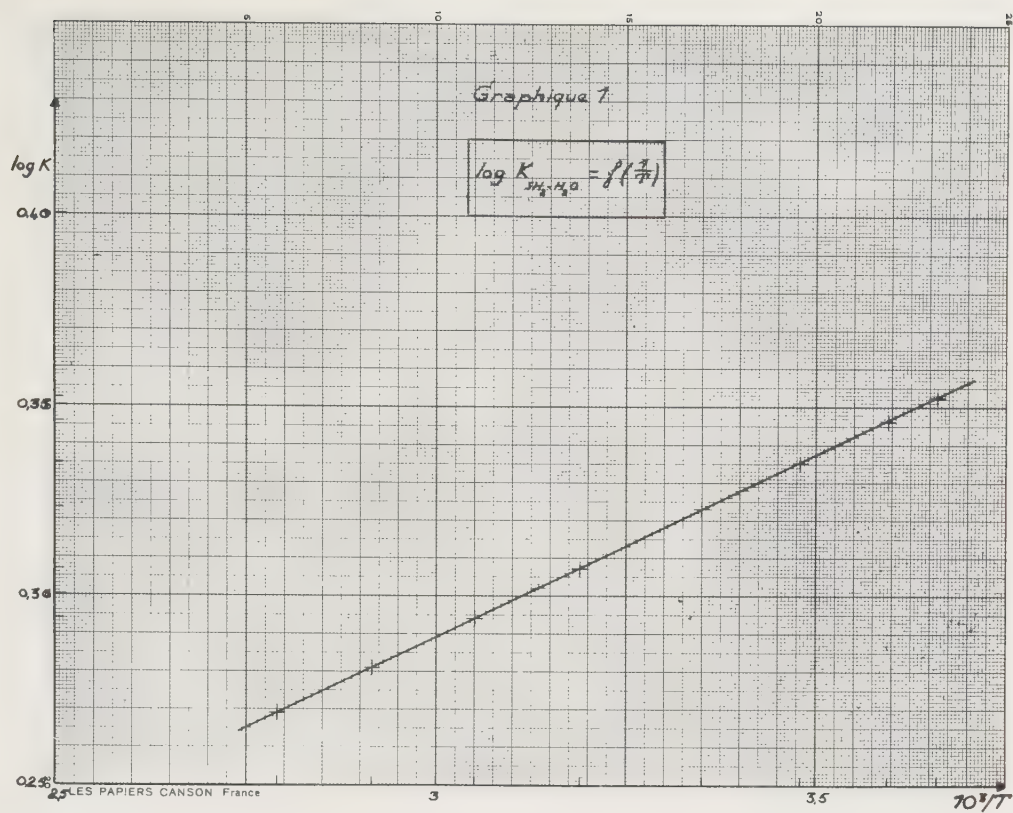
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

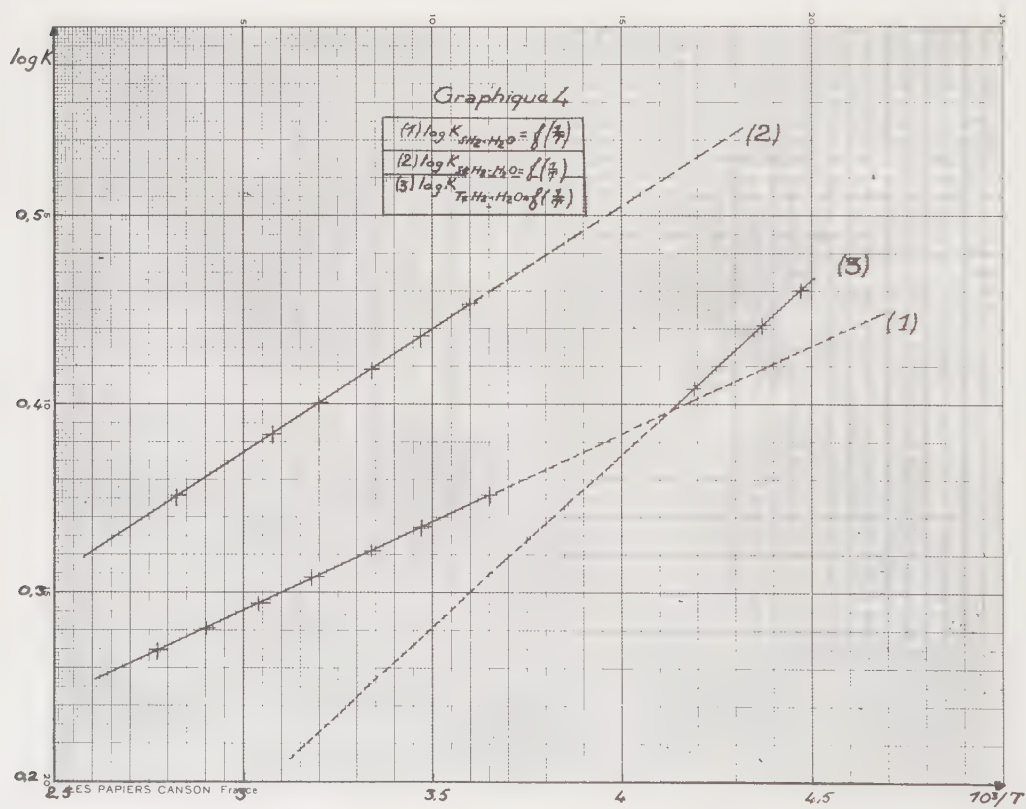
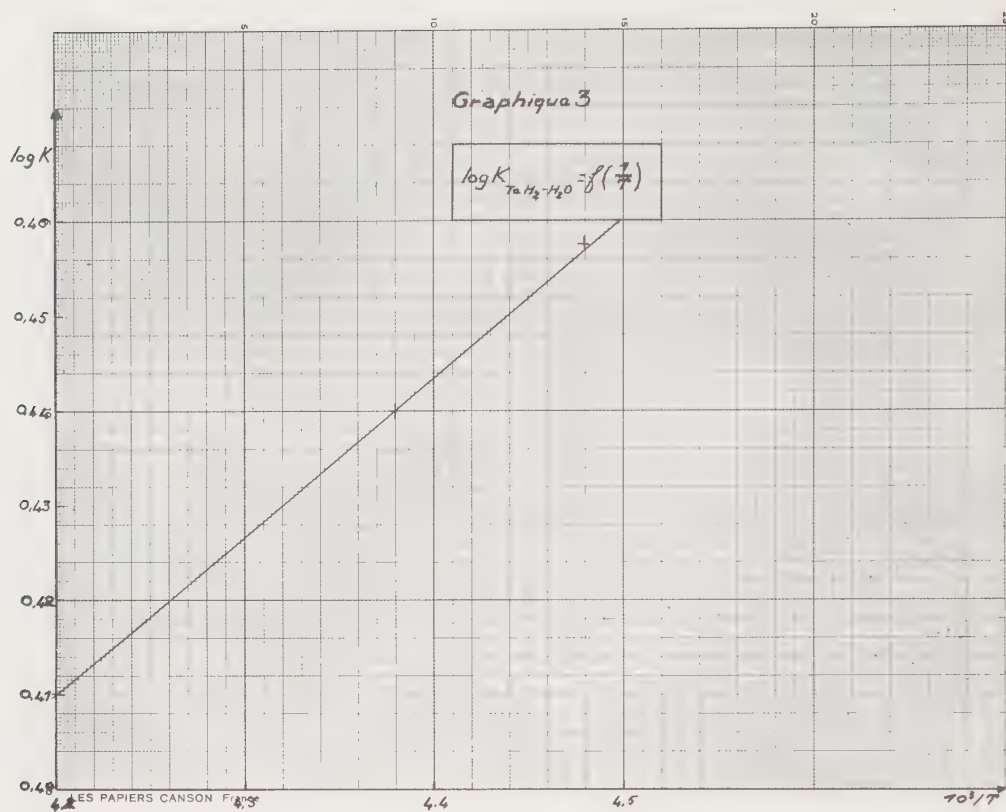
- [1] KIRSHENBAUM I - Phys. Prop. and Analysis of D₂O p. 25 NY, 1^{ère} édition (1951).
- [2] COMBS, GOOGIN, SMITH - J. Phys. Chem. U.S.A. (1954) 58 p. 1000.
- [3] GOOGIN, SMITH - J. Phys. Chem. U.S.A. (1957) 61 p. 345.
- [4] COMBS, SMITH - J. Phys. Chem. U.S.A. (1957) 61 p. 441.
- [5] MILES, MENZIES - J. Am. Chem. Soc. (1936) 58 p. 1068.
- [6] OLIVER, GRISARD, MILTON - Oak Ridge Report K 874, mars 1952.
- [7] UREY - J. Chem. Soc. G. B. p. 562 (1947).
- [8] MAYER J.E., MAYER M.G. - Statistical Mechanics (NY) 3^{ème} édition (1957).
- [9] GUERIN H. - Traité de manipulations des gaz, p. 74, 1^{ère} édition (1952).
- [10] NIEF G., BOTTER R. - "Mass spectrometric analysis of simple hydrogen compounds" Joint conference of Mass Spectrometry London, sept. 1958.
- [11] BAYLEY, THOMPSON, RALE - J. Chem. Phys. (1936) 4, 625.
- [12] BILLS C.W., RONZIO A.R. - AECU - 619-55-1-293 (1955).
- [13] HILLGER R.E., STRANDBERG MWP - Physical Review (1951) 83 p. 575.
- [14] BENEDICT, PLYLER - J. of NBS (1951) 46, 276.
- [15] BENEDICT, CLAASEN, SHAW - J. of NBS (1952) 49, 91.
- [16] BENEDICT, BASS, PLYLER - J. of NBS (1954) 52, 161.
- [17] BENEDICT, GAXLAR, PLYLER - J. of Chem. Phys. (1956) U.S.A. 24, 1139.
- [18] SMALL - Trans. Far. Soc. (1937) 33.
- [19] CLUSIUS - Fiat Review of German Science (1946).
- [20] SPEVACK - International Symposium of Isotope Separation. Amsterdam 23-27 avril (1957).
- [21] HAUL, BEHNKE, DIETRICH - Angew. Chem. (1959) 64.
- [22] CORENVINDER - Ann. Chim. Phys. (1852) 334, 77.
- [23] WOHLER, UELSMANN - Liebigs. Anv. (1860) 116.
- [24] HAUTEFEUILLE - C.R. (1869) 68, 1554.
- [25] DITTE - Ann. Ecole normale (1872) 2, 1, 302.
- [26] PELABON - C.R. (1897) 124, 360.
- [27] ETARD, MOISSAN - Bull. Soc. Chim. (1880) 2, 34, 69.
- [28] HEMPEL, WEBER - Z. Anorg. Chem. (1912) 77, 48.
- [29] GRAEFIE - Z. Angew. Chem. (1921) 34, 509.

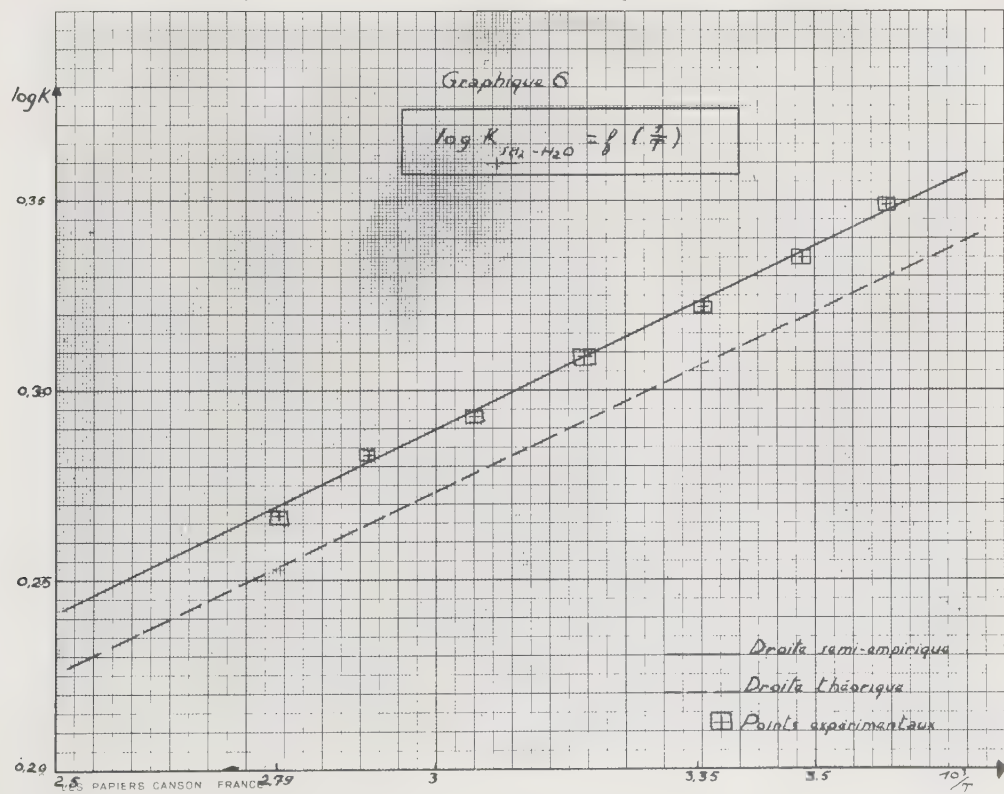
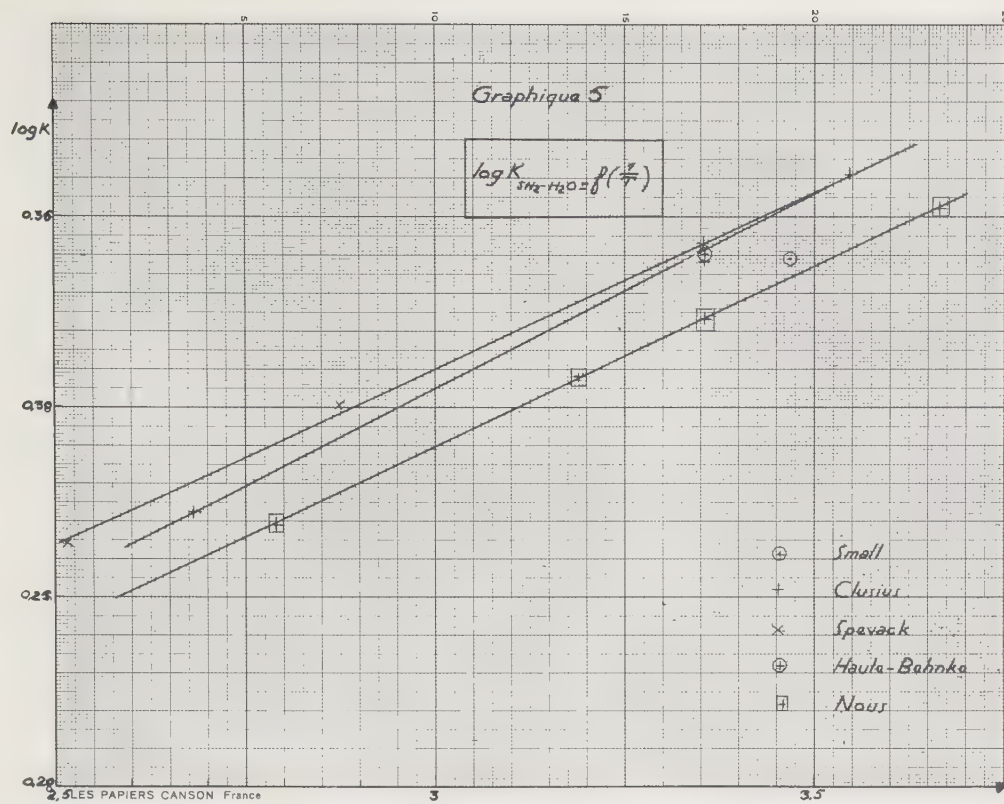
- [30] FONZES, DRACON, FOURAND - C.R. (1902) 134, p. 229, p. 1209.
- [31] ALTSHULLER A.P. - J. Phys. Chem. U.S.A. (1957) 61, p. 509.
- [32] LOWE - J. prakt chem. (1853) 60, 163.
- [33] BECKER - Liebigs Ann. (1876) 180, 258.
- [34] DITTE - Ann. Ecole normale 2 (1872) 1, p. 302.
- [35] BERTHELOT, FABRE - Ann. Chem. Phys. (1888) 6, 14, 104.
- [36] DENNIS, ANDERSON - J. of american. chem. soc. (1914) 36, 882.
- [37] GARAUD, AMANRICH - Etude cinétique de l'échange du deutérium entre l'eau liquide et l'hydrogène sulfuré gazeux - J. chem. phys. (1959) 56, 6, p. 542.
- [38] BIGELEISEN, PELMAN, PROSSER - Anal. Chem. U.S.A. (1952) 24, 1356.
- [39] BRUYLANTS - Bull. Sci. acad. roy. belg. (1920) 472.
- [40] STEIN - J. Chem. soc. (1931) 134, 2134.
- [41] ROSSMANN K., NIELSEN H.H. - A paraître courant 1959. J. of Mol. Spectroscopy.
- [42] CECCALDI M. - C.E.A. - Travaux non publiés.
- [43] HERZBERG G. - Infrared and Raman Spectra (1945) 3^e édition.
- [44] KAPUSTINSKY A.F., KANKOVSKY R.T. - Zh. Fiz. Khim SSSR (1959) 33, 3, 722.
- [45] HALL J.A. - British Journal of Applied Phys. (1956) 7, 233.

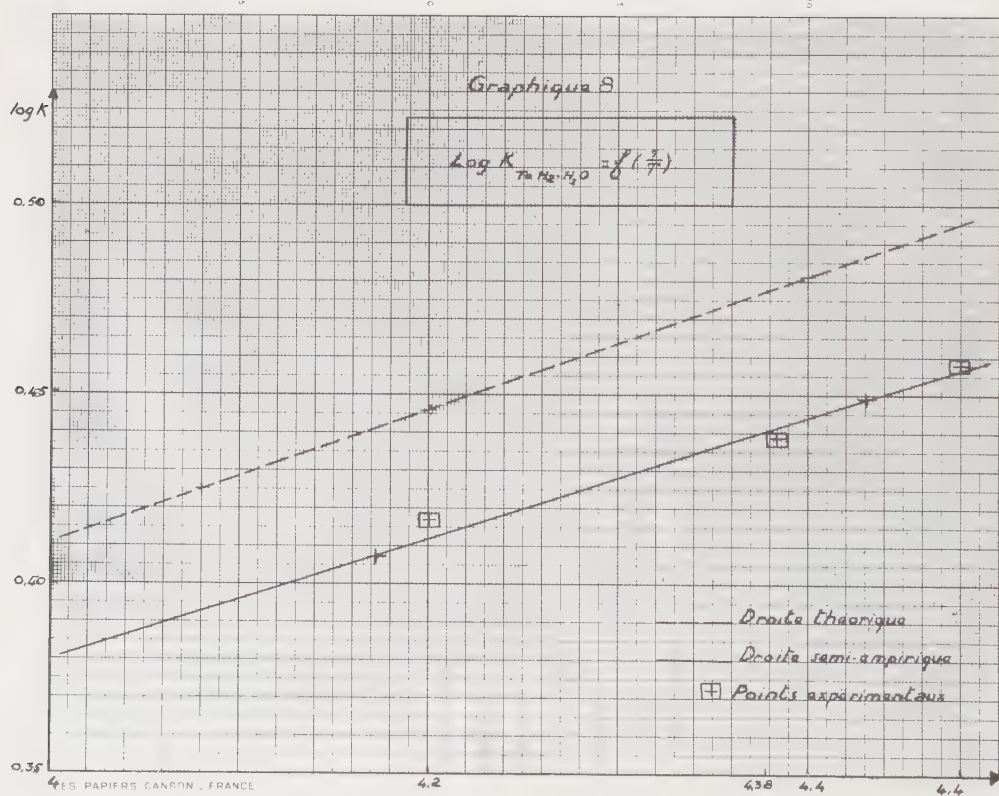
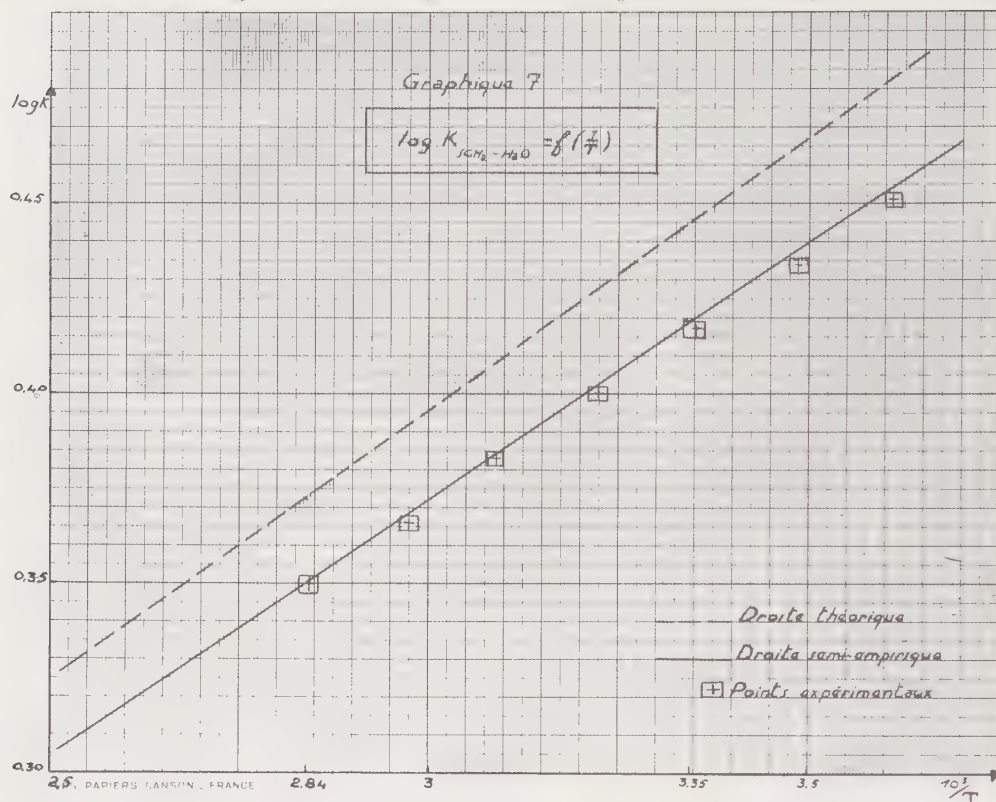
TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
<u>PREMIER CHAPITRE</u>	
I - Les échanges isotopiques - Quelques définitions	9
II - Détermination de la constante d'équilibre	10
II-1 - Principe de la méthode	10
II-2 - Détermination théorique de la constante	10
II-3 - Détermination expérimentale de la constante	17
<u>DEUXIEME CHAPITRE - CONSTANCE DE L'EQUILIBRE ISOTOPIQUE $\text{SH}_2 + \text{OHD} \longrightarrow \text{SHD} + \text{OH}_2$</u>	
I - Détermination expérimentale de la constante	23
I-1 - Préparation du SH_2	23
I-2 - Equilibre $\text{OHD} - \text{H}_2\text{S}$	25
II - Détermination théorique de la constante	26
II-1 - Terme constant	26
II-2 - Terme correctif de vibration	27
II-3 - Etablissement du terme principal	28
II-4 - Calcul de K à différentes températures	29
III - Résultats obtenus	29
<u>TROISIEME CHAPITRE - CONSTANCE DE L'EQUILIBRE ISOTOPIQUE $\text{SeH}_2 + \text{OHD} \longrightarrow \text{SeHD} + \text{OH}_2$</u>	
I - Détermination expérimentale de la constante	31
I-1 - Préparation du SeH_2	31
I-2 - Equilibrage $\text{OHD} - \text{SeH}_2$	32
II - Détermination théorique de la constante	32
III - Résultats obtenus	34
<u>QUATRIEME CHAPITRE - CONSTANCE DE L'EQUILIBRE ISOTOPIQUE $\text{TeH}_2 + \text{OHD} \longrightarrow \text{TeHD} + \text{OH}_2$</u>	
I - Détermination expérimentale de la constante	37
I-1 - Préparation de l'hydrogène telluré	37
I-2 - Stabilité de l'hydrogène telluré	38
I-3 - Etude directe de l'équilibre	38
Etude indirecte de l'équilibre	40
II - Détermination théorique de la constante	44
III - Résultats obtenus	46
CONCLUSION	47
TABLE DES SYMBOLES UTILISES AU COURS DE CET EXPOSE	50
BIBLIOGRAPHIE	51









DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LE SOUS-OXYDE DE CARBONE

Vu et approuvé :

Paris, le 13 Novembre 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Depôt légal n° 75 — 1960

